

**Darstellung
aromatischer Nitrocarbonsäuren
mit Hilfe oxydativer Abbaureaktionen
und einiger Direktsynthesen**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Karl Vogel
aus Chemnitz

Marburg 1966

Kleinoffsetdruck: Görlich & Weiershäuser, Marburg

Darstellung aromatischer Nitrocarbonsäuren mit Hilfe oxydativer Abbaureaktionen und einiger Direktsynthesen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Karl Vogel

aus Chemnitz

Marburg 1966



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-
Universität Marburg/Lahn als Dissertation angenommen
am: 11.5.1966

Tag der mündlichen Prüfung: 25.5.1966

Berichterstatter: Professor Dr. K. Dimroth

Mitberichterstatter: Professor Dr. H. Böhme

Meinen Eltern

in Dankbarkeit gewidmet



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

<u>THEORETISCHER TEIL</u>	Seite
I. Einleitung und Problemstellung	1
II. Oxydation von verschiedenartig substituierten Aromaten mit Chromsäure in Eisessig	4
1. Oxydation von arylierten Nitrobenzol-Derivaten mit paraständigen Methoxygruppen	4
a. Oxydation von 4-Phenyl-2,6-di-(p-methoxyphenyl)-nitrobenzol	4
b. Oxydation von 2,4,6-Tris-(p-methoxyphenyl)-nitrobenzol	7
2. Oxydation von Aromaten mit paraständigen Hydroxygruppen	9
a. Oxydation von 2,6-Diphenyl-4-(p-hydroxyphenyl)-nitrobenzol und 4,6-Diphenyl-2-(p-hydroxyphenyl)-nitrobenzol	11
b. Oxydation von 4-Phenyl-2,6-di-(p-hydroxyphenyl)-nitrobenzol und 6-Phenyl-2,4-di-(p-hydroxyphenyl)-nitrobenzol	12
c. Oxydation von 2,4,6-Tri-(p-hydroxyphenyl)-nitrobenzol	14
3. Die Stabilität von Aromaten gegenüber CrO_3 als Funktion der Substituenten und des Reaktionsmechanismus	16
a. Einfluss des Substituenten	16
b. Diskussion des Reaktionsablaufs	18
III. Darstellung carboxylierter Pyryliumsalze	19
1. Darstellung von Pyryliumfluoboraten unter Umgehung der Pyryliumchloroferrate	19
a. Reaktionsmechanismus der Pyryliumsalzsynthese	19

b. Chalkone als wirksame Dehydrierungs- agenzien bei der Darstellung verschie- dener Pyryliumfluoborate	20
2. Triphenylcarboniumfluoborat als allgemeines Oxydationsmittel bei der Darstellung von Pyryliumsalzen	25
3. Überführung aliphatischer Diketocarbonsäuren in Pyryliumcarbonsäuren und aromatische Nitro- carbonsäuren	27
a. Darstellung von 4,6-Diphenyl-2-carboxy- pyryliumfluoborat	29
b. Darstellung von 3,5-Di-(p-methoxyphenyl)- 4-nitrobenzoesäure und 3,5-Di-(p-methoxy- phenyl)-2-nitrobenzoesäure	34
4. Versuche zur Oxydation von phenylsubstituier- ten Pyryliumsalzen mit Chromsäure	37
a. Oxydation von 2,6-Diphenyl-4-(p-methoxy- phenyl)-pyryliumfluoborat	38
b. Überführung von 2,6-Diphenyl-4-(p-methoxy- phenyl)-pyryliumfluoborat und 4,6-Diphenyl- 2-(p-methoxyphenyl)-pyryliumfluoborat in 2,6-Diphenyl-4-(p-hydroxyphenyl)-pyrylium- fluoborat bzw. 4,6-Diphenyl-2-(p-hydroxy- phenyl)-pyryliumfluoborat	39
c. Oxydation von 2,6-Diphenyl-4-(p-hydroxy- phenyl)-pyryliumfluoborat bzw. 4,6-Diphenyl- 2-(p-hydroxyphenyl)-pyryliumfluoborat	40
5. Einfluss der Substituenten bei der Bildung von Pyryliumsalzen	41
a. Oxydation von Cinnamalacetophenon	41
b. Oxydation von Cinnamalbrenztraubensäure	42
c. Oxydation von Cinnamalbrenztraubensäure- methylester	43

IV. Zusammenfassung

44

EXPERIMENTELLER TEIL

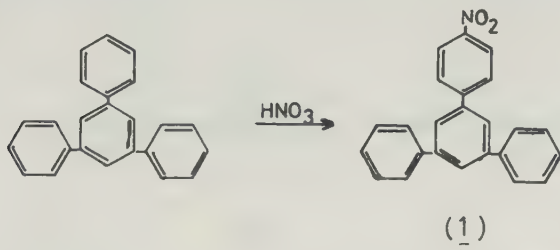
1)	2-Nitro-5-phenyl-1,3-isophthalsäure (<u>7</u>)	46
1 a)	Di-p-toluidid	47
1 b)	Dimethylester	47
2)	3,5-Di-(p-methoxyphenyl)-4-nitrobenzoesäure (<u>10</u>) bzw. 3,5-Di-(p-methoxyphenyl)-2-nitrobenzoesäure (<u>10</u> a)	48
2 a)	p-Toluidid	48
3)	Versuche zur Darstellung von Nitrotrimesinsäure (<u>9</u>)	49
	Überführung der Phenoläther in die Phenole	49
	<u>Allgemeine Vorschrift</u>	49
4)	2,6-Diphenyl-4-(p-hydroxyphenyl)-nitrobenzol (<u>11</u>)	50
5)	4,6-Diphenyl-2-(p-hydroxyphenyl)-nitrobenzol (<u>12</u>)	50
6)	4-Phenyl-2,6-di-(p-hydroxyphenyl)-nitrobenzol (<u>13</u>)	51
6 a)	Phenolacetat	51
7)	6-Phenyl-2,4-di-(p-hydroxyphenyl)-nitrobenzol (<u>14</u>)	51
7 a)	Phenolacetat	51
8)	2,4,6-Tris-(p-hydroxyphenyl)-nitrobenzol (<u>15</u>)	52
8 a)	Phenolacetat	52
9)	4-Nitro-5-phenyl-1,3-isophthalsäure (<u>8</u>)	52
9 a)	Dimethylester	53
10)	2-Nitro-5-phenyl-1,3-isophthalsäure (<u>7</u>)	54
11)	Nitrotrimesinsäure (<u>9</u>)	54

	Seite
11 a) Trimethylester	55
12) 2,6-Diphenyl-4-(p-methoxyphenyl)-pyrylium-fluoborat (<u>16</u>)	55
13) 2,6-Di-(p-methoxyphenyl)-4-phenyl-pyrylium-fluoborat (<u>17</u>)	56
14) 2,4,6-Tris-(p-methoxyphenyl)-pyryliumfluoborat (<u>18</u>)	56
15) 4,6-Diphenyl-2-(p-methoxyphenyl)-pyrylium-fluoborat (<u>19</u>)	57
16) 2,4-Di-(p-methoxyphenyl)-6-phenyl-pyrylium-fluoborat (<u>20</u>)	57
17) 2,6-Diphenyl-4-(p-nitrophenyl)-pyrylium-fluoborat (<u>21</u>)	58
18) 2,6-Diphenyl-pyryliumfluoborat (<u>26</u>)	58
19) 2-Carboxy-6-phenyl-pyryliumfluoborat (<u>27</u>)	59
19 a) Methylester von 2-Carboxy-6-phenyl-pyrylium-fluoborat	59
20) 2,6-Diphenyl-4-carboxy-pyryliumfluoborat (<u>22 a</u>)	59
21) 2,6-Di-(p-methoxyphenyl)-4-carboxy-pyrylium-fluoborat (<u>24</u>)	60
22) 4,6-Di-(p-methoxyphenyl)-2-carboxy-pyrylium-fluoborat (<u>25</u>)	60
23) 3,5-Diphenyl-4-nitro-benzoesäure (<u>5</u>)	60
24) 3,5-Di-(p-methoxyphenyl)-4-nitro-benzoe-säure (<u>10</u>)	61
25) 3,5-Di-(p-methoxyphenyl)-2-nitro-benzoe-säure (<u>10 a</u>)	62
26) 4,6-Diphenyl-2-carboxy-pyryliumfluoborat (<u>23</u>)	62
27) 3,5-Diphenyl-2-nitro-benzoesäure (<u>6</u>)	63
28) 4,6-Diphenyl-2-carboxy-pyridin	63
29) 2,6-Diphenyl-4-(p-hydroxyphenyl)-pyrylium-fluoborat	64
30) 2,6-Diphenyl-4-(p-(O-acetyl)-phenyl)-pyridin	64
Literaturverzeichnis	66

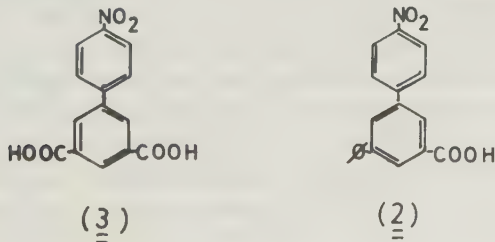
THEORETISCHER TEIL

I. Einleitung und Problemstellung

Den Anstoss zu diesen Untersuchungen gaben Arbeiten von D. Vorländer, E. Fischer und H. Wille¹⁾, die bei der Nitrierung von symmetrischem Triphenylbenzol ein Mononitroprodukt erhielten, dem sie die Struktur 1 zuordneten.

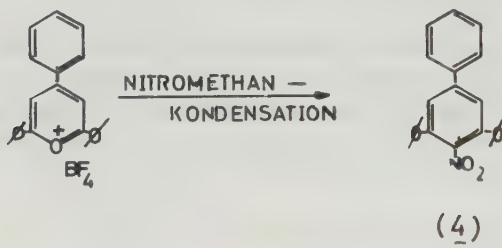


Die Strukturaufklärung erfolgte durch Oxydation von 1 mit Chromsäure in Eisessig. Dabei wurden CO_2 , Benzoesäure, p-Nitrobenzoesäure und noch zwei weitere Säuren isoliert, die man für 2 und 3 hielt.

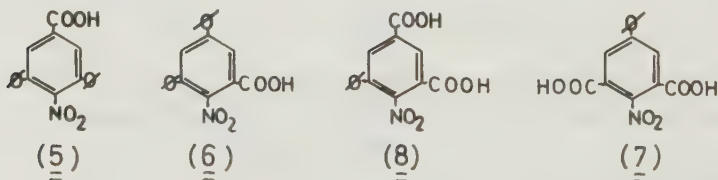


Nachdem G. Bräuninger²⁾ aus 2,4,6-Triphenylpyryliumfluoborat

durch Kondensation mit Nitromethan 2,4,6-Triphenylnitrobenzol (4) synthetisieren konnte, und sich dieses mit der Vorländer'schen Nitroverbindung identisch erwies, mussten sämtliche von Vorländer aufgestellten Formeln 1, 2 und 3 revidiert werden.

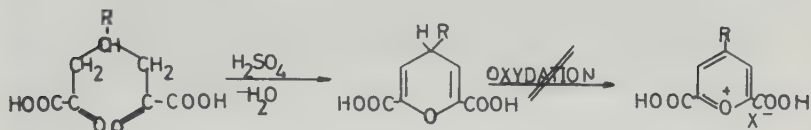


Für 2 und 3 waren die Strukturen 5 und 6 bzw. 7 und 8 in Erwägung zu ziehen.

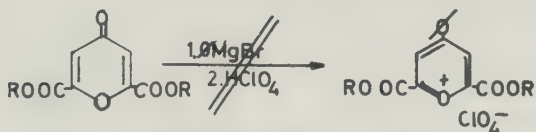


Um die Konstitutionen dieser vier Verbindungen aufzuklären, gingen wir zwei verschiedene Wege: Erstens versuchten wir Pyryliumsalze mit Carboxylgruppen darzustellen, um diese dann mit Hilfe der Nitromethankondensation in die gewünschten Nitrocarbonsäuren überzuführen. Zweitens versuchten wir durch Pyryliumsalzsynthesen und Nitromethankondensation geeignet substituierte Nitroaromaten aufzubauen und diese dann oxydativ zu den entsprechenden Nitrocarbonsäuren abzubauen. W. Krafft³⁾ versuchte die gewünschten carboxylierten Pyrylium-

salze zu synthetisieren. Alle Versuche, sowohl ausgehend von Diketopimelinsäurederivaten,

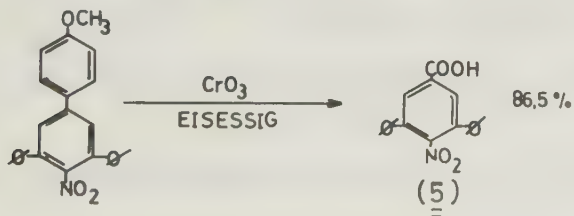


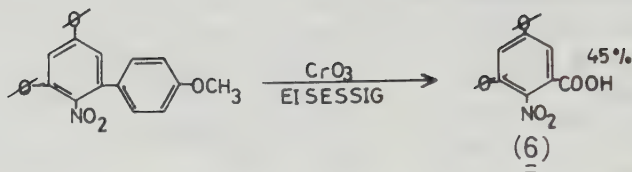
wie auch die Umsetzung von Chelidonsäureester mit Phenylmagnesiumbromid und HClO_4 ,



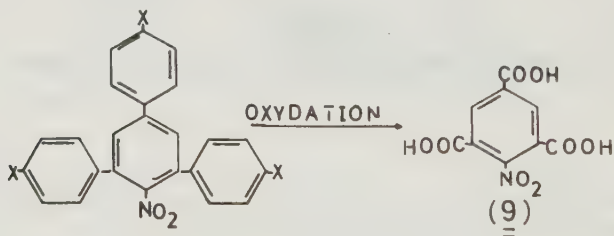
führten nicht zum Ziel, so dass er an der Existenzfähigkeit carboxylierter Pyryliumsalze zweifelte.

Erfolgreich verliefen dagegen die oxydativen Abbaureaktionen. Bei der Oxydation von 2,6-Diphenyl-4-(p-methoxyphenyl)nitrobenzol (5 a) und 4,6-Diphenyl-2-(p-methoxyphenyl)-nitrobenzol (6 a) mit Chromsäure in Eisessig erhielt er 3,5-Diphenyl-4-nitrobenzoesäure (5) bzw. 3,5-Diphenyl-2-nitrobenzoesäure (6).





Meine Aufgabe bestand darin, in Fortführung der Untersuchungen von W. Krafft, durch oxydativen Abbau geeignet substituierter Aromaten die entsprechenden Nitrobenzol-di-und-tricarbonsäuren 7, 8 und 9 darzustellen.

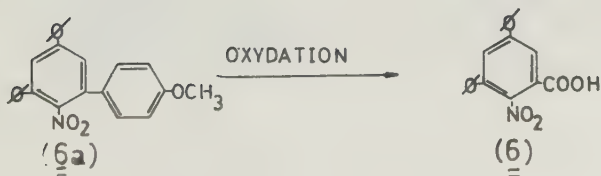
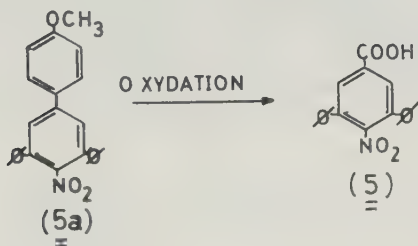


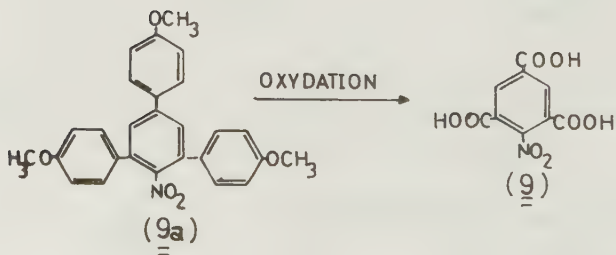
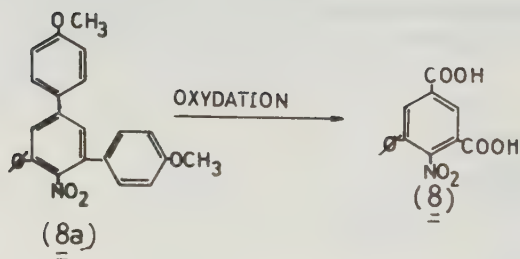
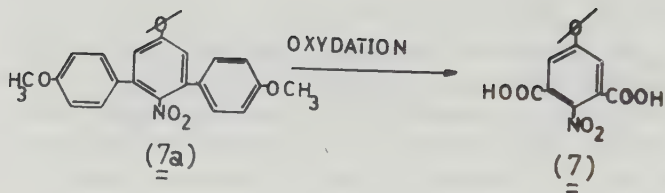
Ausserdem versuchte ich erneut die Synthese carboxylierter Pyryliumsalze und deren Umwandlung in aromatische Nitroverbindungen mit Hilfe der Nitromethankondensation.

II. Oxydation von verschiedenartig substituierten Aromaten mit Chromsäure in Eisessig

1. Oxydation von arylierten Nitrobenzol-Derivaten mit para-ständigen Methoxygruppen
 - a. Oxydation von 4-Phenyl-2,6-di-(p-methoxyphenyl)-nitrobenzol (7 a)

Fußend auf den Ergebnissen von W. Krafft, der durch Oxydation von 2,6-Diphenyl-4-(p-methoxyphenyl)-nitrobenzol (5 a) bzw. von 4,6-Diphenyl-2-(p-methoxyphenyl)-nitrobenzol (6 a), 3,5-Diphenyl-4-nitrobenzoesäure (5) bzw. 3,5-Diphenyl-2-nitrobenzoesäure (6) in 85%iger bzw. 45%iger Ausbeute erhielt, wurde nun versucht, 2-Nitro-5-phenyl-1,3-isophthalsäure (7), 4-Nitro-5-phenyl-1,3-isophthalsäure (8) und Nitrotrimesinsäure (9) in analoger Weise durch Oxydation von 4-Phenyl-2,6-di-(p-methoxyphenyl)-nitrobenzol (7 a), 6-Phenyl-2,4-di-(p-methoxyphenyl)-nitrobenzol (8 a) und 2,4,6-Tris-(p-methoxyphenyl)-nitrobenzol (9 a) darzustellen.





Unter der Annahme, dass bei den Verbindungen 5 a, 6 a, 7 a, 8 a und 9 a der p-Methoxyl-substituierte Benzolring vollständig bis zum CO₂ oxydiert wird, wurde zur Darstellung der Carbonsäure 7 ein 50%iger Überschuss an Oxydations-

mittel verwendet. Dabei wurde die organische Verbindung 7 a in Eisessig gelöst und bei einer Temperatur von ca. 80° bis 90° innerhalb von 3 Stunden das gesamte Oxydationsmittel zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird dann in eine gesättigte Sodalösung eingegossen und kurz zum Sieden erhitzt, wobei der grösste Teil der Cr^{3+} -Ionen als $\text{Cr}(\text{OH})_3$ gefällt wird. Von diesem Niederschlag wird abfiltriert. Das Filtrat wird mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, wobei sich ein bräunliches amorphes Produkt abscheidet. Desweiteren wird auch der $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -Niederschlag in konzentrierter Salzsäure gelöst und filtriert. Auch hierbei bleibt ein bräunliches Produkt zurück. Durch Umkristallisieren aus Eisessig wurden gelbliche Nadeln erhalten, deren Analysenwerte der gesuchten Dicarbonsäure entsprachen. Die Ergebnisse wurden durch Darstellung des Dimethylesters und des Di-p-toluidids erhärtet. Da jedoch bei der Darstellung dieser Dicarbonsäure die Ausbeute nur noch ca. 25% betrug, schien die Darstellung der Nitrotrimesinsäure nach diesem Verfahren wenig Erfolg zu versprechen.

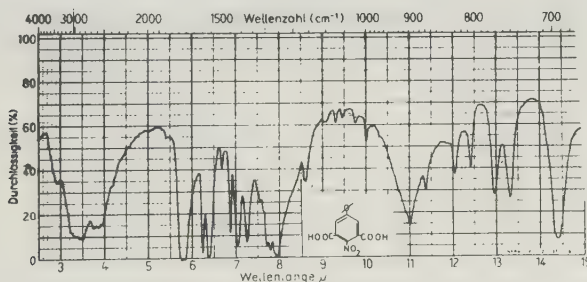
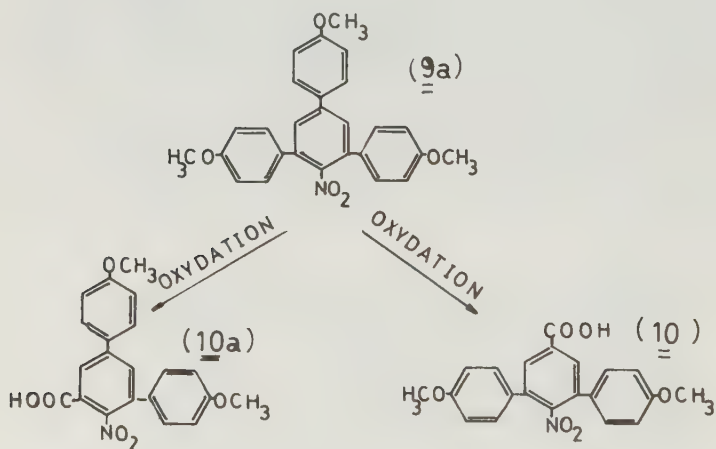


Abb. 1: IR-Spektrum von 2-Nitro-5-phenyl-1,3-isophthalsäure (7) (in KBr)

b. Oxydation von 2,4,6-Tris-(p-methoxyphenyl)-nitrobenzol (9 a)

2,4,6-Tris-(p-methoxyphenyl)-nitrobenzol (9 a) wurde in der

oben beschriebenen Weise mit Chromsäure in Eisessig oxydiert. Zuerst wurde mit einer Menge an Oxydationsmittel oxydiert, die gerade ausreichte, um einen der drei substituierten Ringe bis zur Carbonsäure abzuoxydieren. Bei der Aufarbeitung der Oxydationslösung konnte ein bräunliches Produkt isoliert werden, dem man auf Grund der Analysen und Derivate die Struktur der 3,5-Di-(p-methoxyphenyl)-4-nitrobenzoesäure (10) oder der 3,5-Di-(p-methoxyphenyl)-2-nitrobenzoesäure (10 a) zuordnen kann. Die Struktur konnte später durch eine unabhängige Synthese als 10 geklärt werden.

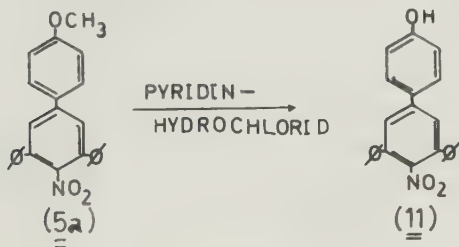


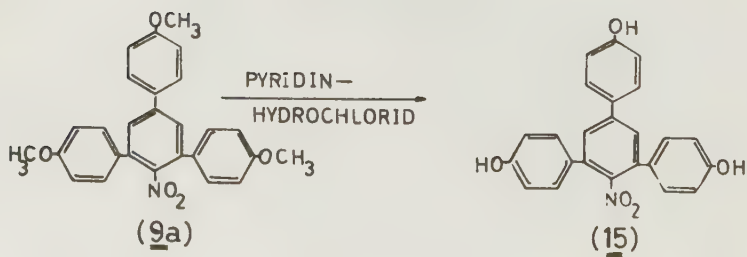
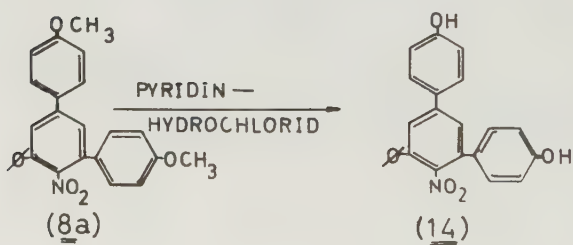
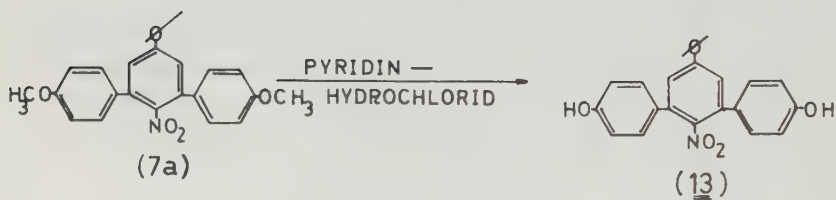
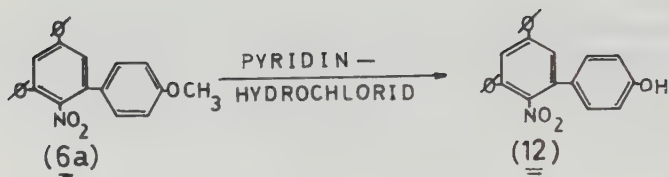
Nunmehr wurde die Oxydation von 2,4,6-Tris-(p-methoxyphenyl)-nitrobenzol (9 a) mittels einer grösseren Menge an Oxydationsmittel durchgeführt. Statt 9 wurde neben der bereits bekannten Nitrocarbonsäure 10 als Hauptprodukt Anissäure erhalten. Die Oxydation war also nicht in gewünschter Weise nur an den äusseren Ringen eingetreten, sondern auch an dem durch eine Nitrogruppe substituierten mittleren Ring. Dies war auf Grund der bisherigen Erkenntnisse ein überraschendes Ergebnis, da bei allen vorausgegangenen Versuchen die Nitro-

gruppe den von ihr substituierten Ring stabilisiert und vor der Oxydation geschützt hatte. Daher wurden die äusseren Ringe noch stärker als bisher aktiviert. In Übereinstimmung mit der allgemeinen Erkenntnis, dass sich Phenole besonders leicht oxydieren lassen, wurden sämtliche Methoxyderivate in die entsprechenden Phenole überführt.

2. Oxydation von Aromaten mit paraständigen Hydroxy- gruppen

Zur Darstellung der Phenolderivate wurde in allen Fällen die Methode von Prey⁴⁾ benutzt, wobei die Phenole in Ausbeuten zwischen 70% und 90% isoliert werden konnten: Die Methoxyl-Verbindungen wurden mit der 5-fachen Gewichtsmenge Pyridinhydrochlorid vermischt und bei einer Temperatur von 220° sechs Stunden am Rückfluss erhitzt. Danach giesst man das flüssige Produkt in ca. zwei Liter Wasser. Das unlösliche Phenol wird abfiltriert und zur Beseitigung der letzten Reste an Pyridin mit Wasser am Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten kann das Phenol isoliert werden. Nach dieser Methode wurden die folgenden 5 bisher unbekannten Phenole dargestellt und anschliessend der Oxydation unterworfen.

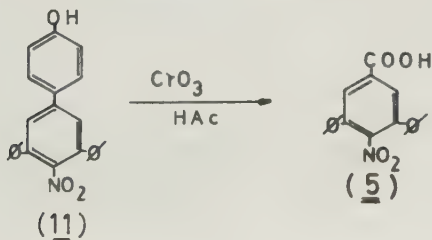


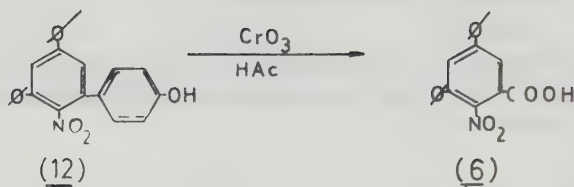


Falls die Phenole schlecht kristallisierten, wurden die Phenolacetate hergestellt und analysiert.

a. Oxydation von 2,6-Diphenyl-4-(p-hydroxyphenyl)-nitrobenzol (11) und 4,6-Diphenyl-2-(p-hydroxyphenyl)-nitrobenzol (12)

Zuerst erfolgte die Oxydation der Phenole nach der Vorschrift von W. Krafft. Die Phenole wurden in Eisessig gelöst und in kleinen Anteilen feste Chromsäure zugesetzt. Dabei kam es jedoch meist zu einer Verharzung. Besser gelang die Oxydation mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig/Wasser (1:1). Zu dieser Lösung lässt man unter kräftigem Rühren sehr langsam eine Lösung von Phenol in Eisessig zutropfen. Die Reaktion verläuft stark exotherm und unter Gasentwicklung. Nach Fällung der Cr^{3+} -Ionen und Ansäuern des Filtrats konnten alle Säuren, mit Ausnahme der Nitrotrimesinsäure, als weisse oder braune Rohprodukte gefällt werden. Da aber ein grosser Teil der Säuren im $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -Niederschlag adsorbiert bleibt, muss man diesen Niederschlag mit konzentrierter Salzsäure lösen und anschliessend filtrieren, wobei die Säuren ungelöst zurückbleiben.

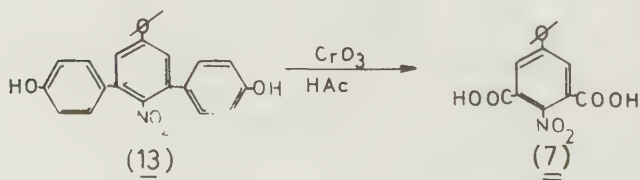


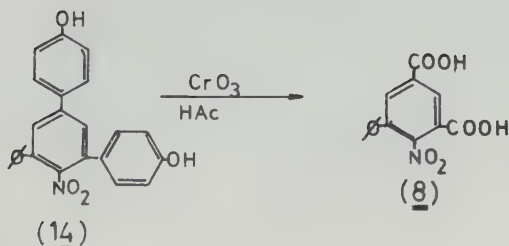


Während W. Krafft bei der Oxydation der Methoxyl-Verbindungen immer mit einem 50%igen Überschuss an Oxydationsmittel arbeitete, muss man bei der Oxydation der Phenole stöchiometrische Mengen an Oxydationsmittel verwenden. Bei Überschuss an Oxydationsmittel fielen die Ausbeuten an Säuren stark ab. Die so erhaltenen Säuren 5 und 6 waren mit den von W. Krafft isolierten Säuren identisch.

b. Oxydation von 4-Phenyl-2,6-di-(p-hydroxyphenyl)-nitrobenzol (13) und 6-Phenyl-2,4-di-(p-hydroxyphenyl)-nitrobenzol (14)

Durch analoge Oxydation der entsprechenden Phenole 13 und 14 mit der doppelten Menge Chromsäure sollten die isomeren Dicarbonsäuren 7 und 8 dargestellt werden.





Beide Säuren konnten in Form brauner Rohprodukte isoliert werden. Die analysenreinen isomeren Säuren waren nicht mit Hilfe ihrer Schmelzpunkte zu unterscheiden. Sie schmelzen über ein grösseres Temperaturintervall, was wahrscheinlich auf Assoziierung der Dicarbonsäuren zurückzuführen ist. Mit Hilfe der Dimethylester, deren Schmelzpunkte stark voneinander abweichen, konnten diese beiden Carbonsäuren jedoch eindeutig voneinander unterschieden werden.

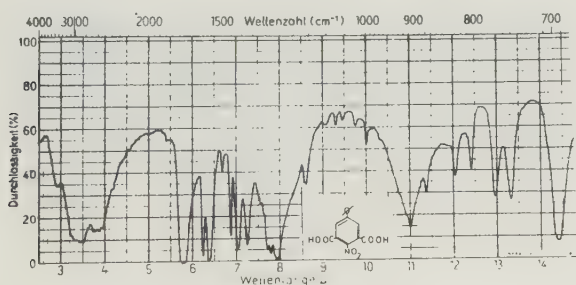


Abb. 2: IR-Spektrum von 2-Nitro-5-phenyl-1,3-isophthal-säure (7) (in KBr)

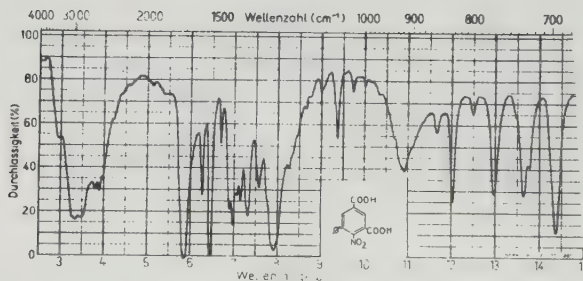
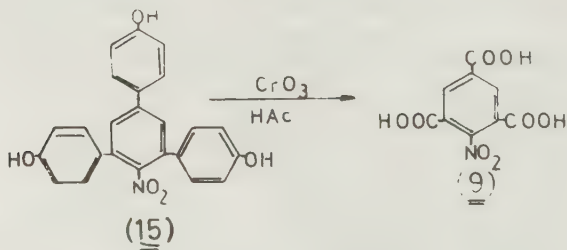


Abb. 3: IR-Spektrum von 4-Nitro-5-phenyl-1,3-isophthal-säure (8) (in KBr)

c. Oxydation von 2,4,6-Tri-(p-hydroxyphenyl)-nitro-benzol (15)

Die neue Variante erlaubte nun auch unter Erhaltung des zentralen Ringes die Darstellung der Nitrotrimesinsäure aus 2,4,6-Tri-(p-hydroxyphenyl)-nitrobenzol.



Nachdem die Cr^{3+} -Ionen aus dem Oxydationsgemisch als $\text{Cr}(\text{OH})_3$ gefällt waren, wurde das bräunliche Filtrat mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Nitrotrimesinsäure schied sich jedoch nicht aus. Zur Aufarbeitung wurde daher die angesäuerte

Lösung stark eingeeengt und mit Äthanol versetzt. Durch ein-
stündiges Erhitzen am Rückfluss wird die restliche Chromsäure
zu Cr^{3+} reduziert. Die grüne Lösung wird bis zur Trockne ein-
geengt und der Rückstand in 2n Sodalösung aufgenommen. Es
kommt erneut zur Fällung von $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Nach dem Filtrieren
wird angesäuert, stark eingeeengt und mit Äther extrahiert.
Wenn man den Äther verdampft, hinterbleibt ein bräunliches Pro-
dukt, aus dem man mit Hilfe von Diazomethan den Trimethyl-
ester der gesuchten Nitrotrimesinsäure erhält. Damit war es
gelingen, die gesuchten fünf organischen Säuren durch Oxy-
dation der Hydroxyderivate darzustellen.

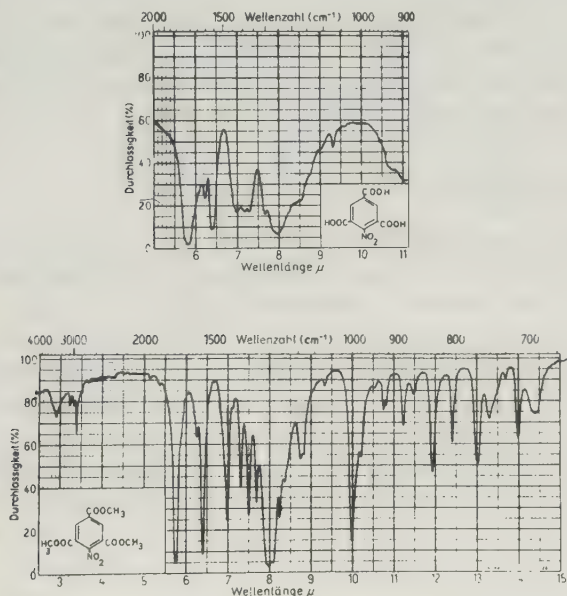


Abb. 4: IR-Spektren von Nitrotrimesinsäure (9) und dem
Trimethylester der Nitrotrimesinsäure (in KBr)

Vergleicht man die IR-Spektren der einzelnen Nitrobenzolcarbonsäuren, so kann man mit Zunahme der Carboxylgruppen eine deutliche Verbreiterung der Banden bei 1250 und 1740 cm^{-1} erkennen. Dies dürfte auf die starke Assoziierungstendenz der Carbonsäuren zurückzuführen sein. Nitrotrimesinsäure scheint nur noch in Form grösserer Assoziate vorzuliegen. Der Trimethylester der Nitrotrimesinsäure assoziiert dagegen nicht, wie sein IR-Spektrum bestätigt.

3. Die Stabilität von Aromaten gegenüber CrO_3 als Funktion der Substituenten und des Reaktionsmechanismus

Will man eine einigermaßen exakte Aussage über den Oxydationsvorgang von substituierten Aromaten machen, muss man zwei Faktoren in Betracht ziehen: Die Art des Substituenten am zu oxydierenden Ring und den Mechanismus der Reaktion.

a. Einfluss des Substituenten

Bei der Oxydation sollten Molekülabschnitte mit besonders hoher Elektronendichte den primären Angriffspunkt für das Oxydationsmittel bilden, während Elektronenmangelbezirke nur schwierig zu oxydieren sein sollten. Auf Grund der Untersuchungen von W. Krafft und der Auswertung der Ergebnisse dieser Arbeit konnte diese Annahme vollkommen bestätigt werden. Bei der Darstellung der vorgenannten Carbonsäuren konnte gezeigt werden, dass die Leichtigkeit des oxydativen Abbaus einer bestimmten Gruppierung in etwa parallel mit ihrem Mesomerieeffekt verläuft.

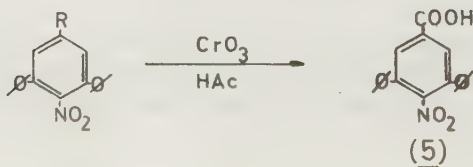


Tabelle 1: Ausbeute an Carbonsäure 5 als Funktion des Substituenten R.

R	Ausbeute an Carbonsäure <u>5</u>
Nitrophenyl-,	0 %
Phenyl-,	52 %
Cyclohexyl-,	54 %
Isobutyl-,	55 %
p-Methoxyphenyl-,	85 %
p-Hydroxyphenyl-,	88 %

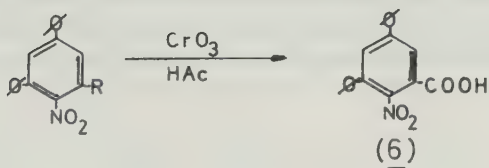


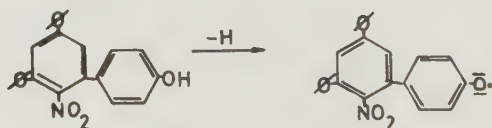
Tabelle 2: Ausbeute an Carbonsäure 6 als Funktion des Substituenten R.

R	Ausbeute an Carbonsäure <u>6</u>
Methyl-,	0 %
Isopropyl-,	0 %
Phenyl-,	2 %
p-Methoxyphenyl-,	45 %
p-Hydroxyphenyl-,	51 %

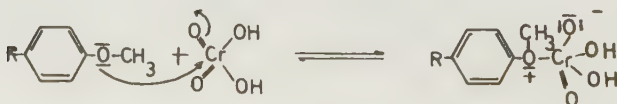
Bemerkung: Unter der Annahme, dass der zu oxydierende Substituent R vollständig zu CO_2 bzw. H_2O oxydiert wird, wurde bei allen Oxydationen mit einem Überschuss an Oxydationsmittel von ca. 10% gearbeitet.

b. Diskussion des Reaktionsablaufs

Obwohl die Methoxygruppe einen etwas grösseren (+) Mesomerieeffekt als die Hydroxygruppe besitzt, wird der methoxylierte Benzolring schwerer oxydiert. Der Grund hierfür ist in einem für beide Verbindungen verschiedenen Reaktionsmechanismus zu suchen. Man kann annehmen, dass die Phenole zunächst zu einem Phenoxy-Radikal dehydriert werden, das rasch weiter oxydiert wird. Tatsächlich wurde beobachtet, dass beim Eintropfen der Hydroxyl-Derivate in die Oxydationslösung zuerst ein bräunliches Produkt gebildet wird, welches erst nach längerer Zeit verschwindet. Ob hier eine Analogie zur Chinondarstellung vorliegt und zunächst ein Radikal entsteht, wurde allerdings nicht näher geprüft.



Bei der Oxydation der Methoxy-Derivate jedoch wird ein ähnliches Produkt nicht beobachtet. In Analogie zur Oxydation von Alkoholen mit Chromsäure⁵⁾ kann hier die nucleophile Anlagerung des Äthers an die Chromsäure als einleitender Schritt postuliert werden.



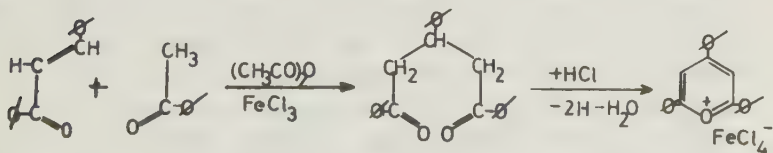
III. Darstellung carboxylierter Pyryliumsalze

Die in Abschnitt II dargestellten Nitrobenzolcarbonsäuren auf dem Wege einer Direktsynthese über Pyryliumcarbonsäuren zu erhalten, schien auf Grund der negativen Ergebnisse von W. Krafft (S.3) wenig Erfolg versprechend. Untersuchungen aus neuerer Zeit von A.T. Balaban und M. Siamiatycki, R. Fugnitto zeigten jedoch, dass man Pyryliumsalze unter stark vereinfachten Bedingungen synthetisieren kann. Durch die neuen Ergebnisse ermutigt, sollte nochmals der Versuch unternommen werden, Pyryliumcarbonsäuren zu synthetisieren, um sie anschliessend in die Nitroderivate zu überführen. Allerdings erwies es sich als notwendig, die Ergebnisse von A.T. Balaban und M. Siamiatycki, Fugnitto weiter auszubauen, um sie für das spezielle Problem der Synthese einer Orthopyryliumcarbonsäure verwenden zu können. Die neuen Untersuchungsergebnisse der oben genannten Autoren wurden zuerst einmal bei der Synthese bereits bekannter Pyryliumsalze verwertet, um sie später bei der Darstellung von Pyryliumcarbonsäuren einsetzen zu können.

1. Darstellung von Pyryliumfluoboraten unter Umgehung der Pyryliumchloroferrate

a. Reaktionsmechanismus der Pyryliumsalzsäuresynthese

Pyryliumsalze entstehen durch Michael-Addition von Ketonen an Chalkone in Gegenwart von Acetanhydrid und Fe(III)-chlorid⁶⁾.

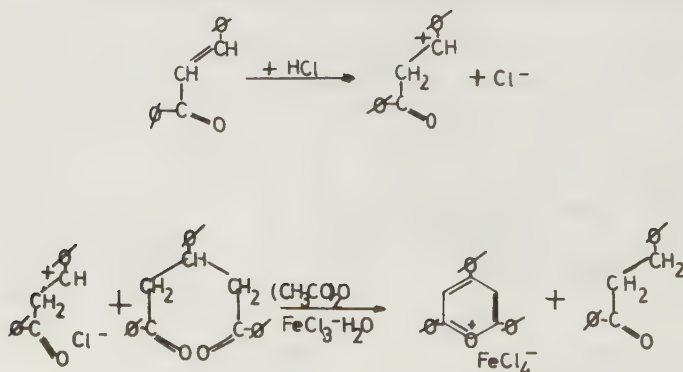


Bisher wurde vermutet, dass beim dehydrierenden Schritt vom Diketon zum Perylumsalz das Fe(III)-chlorid das wirksame Oxydationsmittel darstellt. Balaban setzte dem Reaktionsgemisch Triphenylcarbonium- bzw. Trimethylcarboniumperchlorat zu und fand nach der Reaktion Triphenylmethan bzw. Isobutan. Damit war der Beweis erbracht, dass auch mit Hilfe organischer Kationen eine Dehydrierung des Diketons zum Perylumsalz durchgeführt werden kann.

b. Chalkone als wirksame Dehydrierungsagenzien bei der Darstellung verschiedener Perylumfluoborate

Von Bedeutung war jedoch die Tatsache, dass Perylumsalzsynthesen, durchgeführt nach der alten Methode, also ohne Zusatz organischer Kationen, stets nur Ausbeuten unter 50% lieferten. A.T. Balaban postulierte daher einen Reaktionsmechanismus, der diese Ausbeuten unter 50% zu klären vermag.

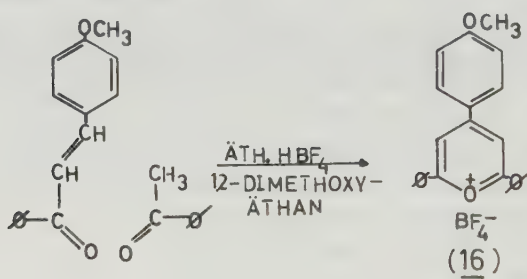
Er vermutete, dass die Chalkone in saurem Milieu in Carbo-
niumionen übergehen und somit als Dehydrierungsagenz wirken.
Tatsächlich wurden die hydrierten Chalkone von Balaban iso-
liert.



Es geht also ein Teil des Chalkons der Michael-Addition bzw. der Perylumsalzbildung verloren. Dadurch wird verständlich, dass die Ausbeuten unter 50% liegen. Auf Grund dieser Erkenntnis wurde die kondensierend wirkende Lewissäure Fe(III)-chlorid durch die Säure HBF_4 ersetzt und somit sofort die Perylumfluoborate synthetisiert. 1 Mol Keton wurde mit 2 Molen Chalkon in einem Überschuss von Acetanhydrid heiss gelöst. In die etwas abgekühlte Lösung tropft man ca. 35%ige HBF_4 ein. (Vorsicht: 35%ige HBF_4 hydrolysiert Acetanhydrid in stark exothermer Reaktion!) Es kommt zu starkem Aufschäumen und starker Erwärmung. Die Reaktionslösung nimmt dabei eine dunkle Farbe an. Danach wird noch etwa 2 Stunden bei ca. 90°C gerührt. Die abgekühlte Lösung wird danach vorsichtig mit Äther überschichtet. Über Nacht kommt es zur Abscheidung der Perylumsalze. Tritt sie nicht ein, so müssen die Phasen vermischt werden. Bei der Bestimmung der Ausbeuten, die alle unter 30% lagen, zeigte sich, dass dieser Syntheseweg präparativ ungünstig war. Es wurde erkannt, dass die eingesetzte Menge Acetanhydrid einen wichtigen Faktor für die Ausbeute an Perylumsalz darstellt. Verwendet man nur soviel Acetanhydrid, wie es zur Lösung des Chalkons und Ketons unbedingt erforderlich ist, können die Ausbeuten auf 35% erhöht werden. Daran ist zu erkennen, dass das Acetanhydrid die Ringbildung nicht begünstigt. Daraufhin wurde nach einem Lösungsmittel gesucht, welches die Ausgangsprodukte gut löst und in dem die Perylumsalze ausfallen. Geeignet ist 1,2-Dimethoxyäthan, wobei man jedoch anstatt der damit nicht mischbaren 35%igen HBF_4 ätherische HBF_4 verwenden muss. Chalkon (2 Mol) und Keton (1 Mol) wurden in wenig 1,2-Dimethoxyäthan gelöst. Bei ca. 85°C wird ätherische HBF_4 in 100%igem Überschuss, berechnet auf die eingesetzte Menge an Keton, zutropft. Die Lösung nimmt nach kurzer Zeit eine dunkle Färbung an, und bald scheidet sich das gebildete Perylumsalz am Rande des Reaktionsgefäßes ab. Durch Zusatz

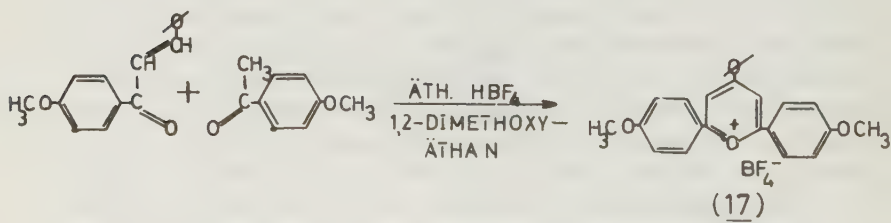
von etwas Äther, nachdem die Reaktionslösung abgekühlt ist, wird die Fällung des Pyryliumsalzes vervollständigt. Auf diesem Wege können folgende Pyryliumsalze in wesentlich besseren Ausbeuten dargestellt werden.

2,6-Diphenyl-4-(p-methoxyphenyl)-pyryliumfluoborat (16)



Ausbeute: 59% (Lit.: 35,4%)⁷⁾

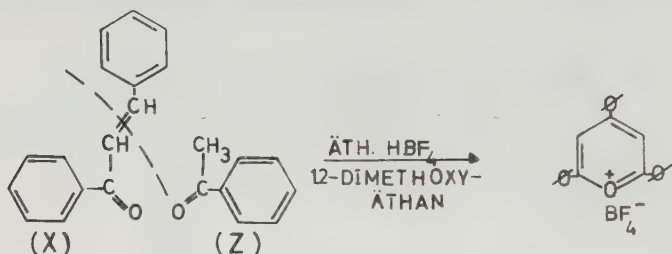
2,6-Di-(p-methoxyphenyl)-4-phenyl-pyryliumfluoborat (17)



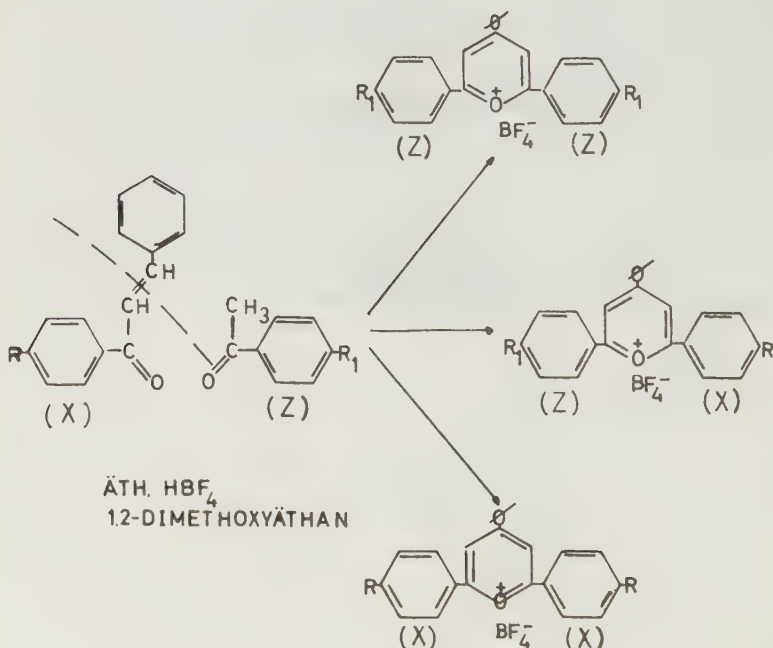
Ausbeute: 59% (Lit.: 38,2%)

2,4,6-Tris-(p-methoxyphenyl)-pyryliumfluoborat (18)

Dies ist nur dort ohne Bedeutung, wo das frei eingesetzte Keton (Z) mit dem durch Spaltung entstehenden Keton (X) identisch ist. Unter diesen Bedingungen ist nur die Bildung eines einheitlichen Pyryliumsalzes möglich.



Versucht man jedoch Pyryliumsalze nach dieser Methode zu synthetisieren, bei denen das durch Spaltung entstehende Keton (X) mit dem frei eingesetzten Keton (Z) nicht identisch ist,

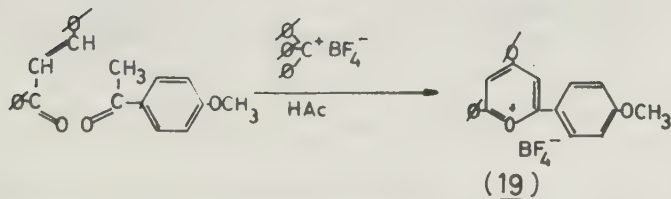


kommt es bei der Pyryliumsalzbildung zu einer Konkurrenzreaktion zwischen Keton (X) und Keton (Z), was mit der Bildung drei verschiedener Pyryliumsalze verbunden ist. Zur Darstellung der letztgenannten Pyryliumsalze musste also ein anderer Weg beschritten werden.

2. Triphenylcarboniumfluoborat als allgemeines Oxydationsmittel bei der Darstellung von Pyryliumsalzen

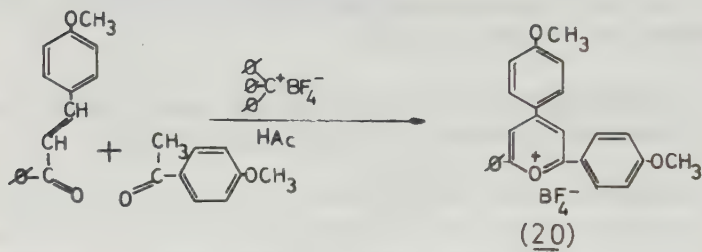
Die Schwierigkeiten, die in (2) durch Spaltung des Chalkons auftraten, konnten durch Verwendung des bereits mit gutem Erfolg von Siamiatycki, Fugnitto⁸⁾ und Balaban eingesetzten Triphenylcarboniumfluoborats umgangen werden. Chalkon und Keton werden im Verhältnis (1:1) in einem Gemisch von Eisessig/Acetanhydrid (1:1) heiss gelöst. Bei einer Arbeitstemperatur von ca. 100° setzt man spatelweise Triphenylcarboniumfluoborat in 10%igem Überschuss zu. Am Rückfluss wird noch 1 - 2 Stunden erwärmt. Über Nacht lässt man abkühlen und versetzt, falls sich das Pyryliumsalz noch nicht abgeschieden hat, langsam mit Äther. Auf diese Weise wurden die folgenden Pyryliumsalze synthetisiert.

4,6-Diphenyl-2-(p-methoxyphenyl)-pyryliumfluoborat (19)



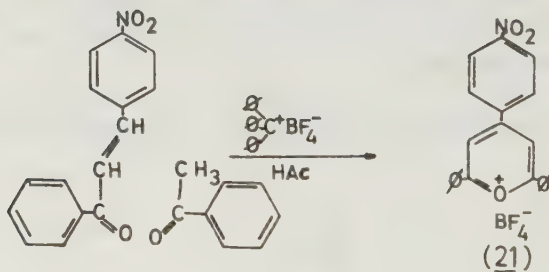
Ausbeute: 46% (Lit.: 42,2%)

2,4-Di-(p-methoxyphenyl)-6-phenyl-carboniumfluoborat (20)



Ausbeute: 42% (Lit.: 36,5%)

2,6-Diphenyl-4-(p-nitrophenyl)-pyryliumfluoborat (21)

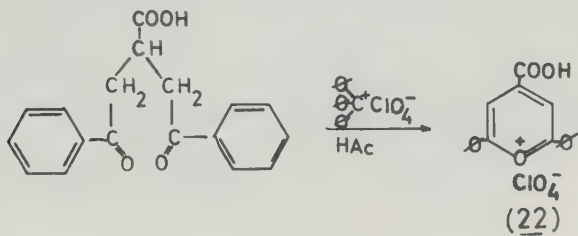


Ausbeute: 47%

Alle weiteren Untersuchungen wurden unter Verwendung obiger Erkenntnisse durchgeführt.

3. Überführung aliphatischer Diketocarbonsäuren in Pyryliumcarbonsäuren und aromatische Nitrocarbonsäuren

M. Siamiatycki und R. Fugnitto⁹⁾ erhielten erstmals bei der Oxydation von Diphenyldiacylelessigsäure in Eisessig mit Triphenylcarboniumperchlorat 2,6-Diphenyl-4-carboxy-pyrylium-perchlorat in einer Ausbeute von 85%.



Aus Sicherheitsgründen wurde für die Nitromethankondensation 2,6-Diphenyl-4-carboxy-pyryliumfluoborat verwendet. Die Darstellung erfolgte analog der obigen Methode, nur wurde statt Triphenylcarboniumperchlorat - Triphenylcarboniumfluoborat als Oxydationsmittel verwendet. Nach der Nitromethankondensation wurde aus Toluol eine weiss kristalline Verbindung isoliert, die die gleichen Eigenschaften besass wie die von W. Krafft dargestellte 3,5-Diphenyl-4-nitrobenzoesäure (5).

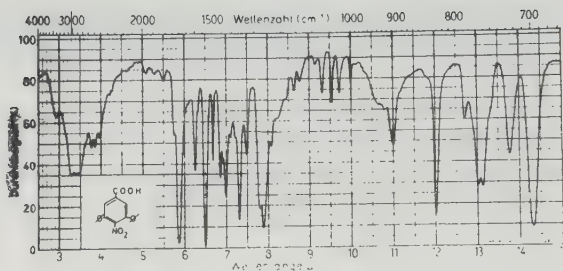


Abb. 5: IR-Spektrum von 3,5-Diphenyl-4-nitrobenzoesäure (5) (in KBr)
(dargestellt durch oxydativen Abbau von 2,6-Diphenyl-4-(p-methoxyphenyl)-nitrobenzol)

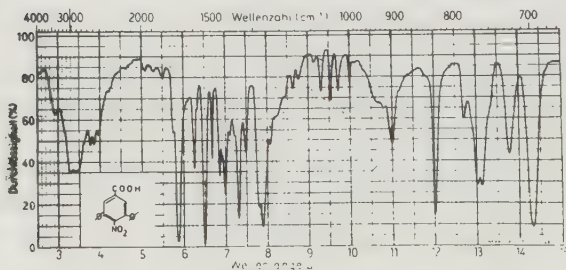


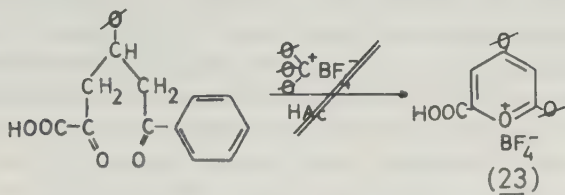
Abb. 6: IR-Spektrum von 3,5-Diphenyl-4-nitrobenzoesäure (5) (in KBr)
(dargestellt durch Nitromethankondensation von 2,6-Diphenyl-4-carboxy-pyryliumfluoborat)

Damit war es gelungen, die von W. Krafft dargestellte 3,5-Diphenyl-4-nitrobenzoesäure auch mit Hilfe einer Direktsyn-

these aus dem 2,6-Diphenyl-4-carboxy-pyryliumfluoborat zu synthetisieren und einen weiteren Beweis für die Richtigkeit seiner Struktur zu erbringen. Zur Darstellung von 4,6-Diphenyl-2-carboxy-pyryliumfluoborat sollten nun die oben gemachten Erkenntnisse verwendet werden.

a. Darstellung von 4,6-Diphenyl-2-carboxy-pyryliumfluoborat (23)

Um die genannte Pyryliumcarbonsäure zu synthetisieren, schien die Oxydation des entsprechenden Diketons besonders geeignet, da dieses Verfahren bereits mit Erfolg bei der Darstellung von 2,6-Diphenyl-4-carboxy-pyryliumperchlorat (22) angewendet worden war.



Alle Versuche, das entsprechende Diketon darzustellen, schlugen jedoch fehl. Es musste also ein Weg gefunden werden, die Stufe des Diketons zu umgehen. Deshalb wurde auf die altbekannten Pyryliumsalzsynthesen zurückgegriffen. Benzaldehyd, Acetophenon und Triphenylcarboniumfluoborat wurden in stöchiometrischen Mengen in Eisessig gelöst und ca. 15 Minuten am Rückfluss erwärmt. Nach dem Abkühlen und dem Zusatz von Äther kam es zur Abscheidung eines gelblichen Pyryliumsalzes, welches starke Fluoreszenz zeigte. Das IR-Spektrum des Pyryliumsalzes zeigte eine brei-

te Carboxylbande bei 1730 cm^{-1} .

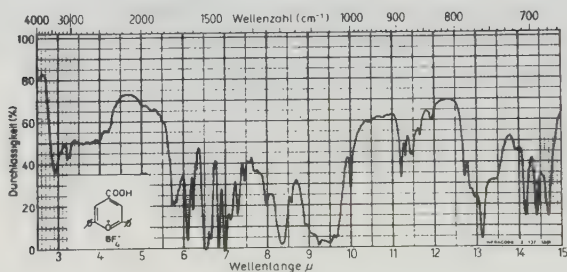
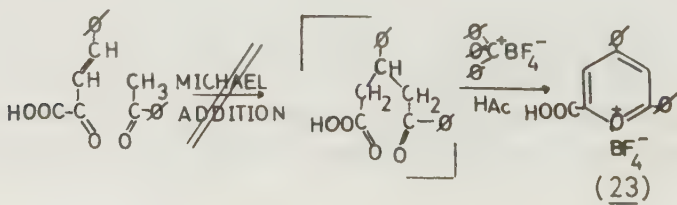
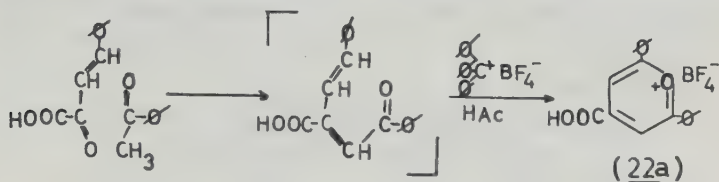


Abb. 7: IR-Spektrum von 2,6-Diphenyl-4-carboxypyryliumfluoroborat (22 a) (in KBr)

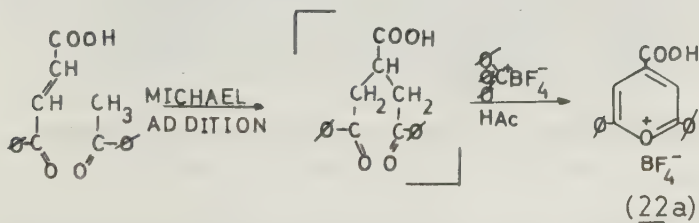
Es schien so, als ob es zur Bildung von 4,6-Diphenyl-2-carboxypyryliumfluoroborat gekommen sei. Eine endgültige Aufklärung der Struktur konnte jedoch erst die Überführung des Pyryliumsalzes in das entsprechende Nitro- bzw. Pyridinderivat erbringen. Diese Reaktionen zeigten jedoch ein recht überraschendes Ergebnis. Nicht das erhoffte 4,6-Diphenyl-2-carboxypyryliumfluoroborat hatte vorgelegen, sondern das bereits bekannte 2,6-Diphenyl-4-carboxypyryliumfluoroborat. Die Überführung des Pyryliumsalzes in bekannte Derivate hatte nämlich Isonicotinsäure bzw. 3,5-Diphenyl-4-nitrobenzoesäure ergeben. Die Pyryliumsalzbildung konnte also in diesem Fall nicht nach der altbekannten Weise durch Michael-Addition,



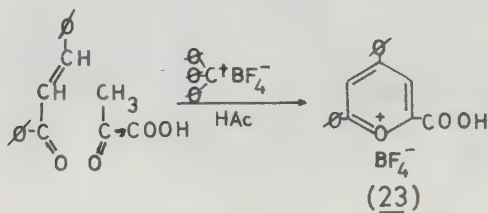
sondern musste wegen der besonderen Reaktionsfähigkeit der α -Carbonylgruppe des Brenztraubensäure-Derivates durch Aldolkondensation in folgender Weise erfolgt sein:



Daher wurde nun versucht, durch Austausch der Benzaldehydbrenztraubensäure gegen Benzoylacrylsäure zum Ziele zu gelangen. Benzoylacrylsäure, Acetophenon und Triphenylcarboniumfluoroborat wurden in stöchiometrischen Mengen in Eisessig zur Reaktion gebracht. Auf Zusatz von Äther kam es zur Abscheidung eines bräunlich-gelben Salzes, das wegen der geringen Ausbeute nicht erst gereinigt wurde, sondern in einem Gemisch von Ammoniumacetat/Eisessig in das Pyridinderivat überführt wurde. Interessanterweise musste jedoch festgestellt werden, dass sich Isonicotinsäure gebildet hatte. Hier war also die Reaktion, wenn auch in sehr geringen Ausbeuten, über eine Michael-Addition verlaufen.



Bei weiteren Versuchen wurden nunmehr Benzalacetophenon, Brenztraubensäure und Triphenylcarboniumfluoborat in stöchiometrischen Mengen in Eisessig umgesetzt.



Nach der Reaktion wurde mit Äther versetzt. Dabei kam es zur Abscheidung eines grünlich-gelben Pyryliumsalzes in einer Ausbeute von 18% d.Th., dessen Schmelzpunkt um ca. 120° tiefer als der von 2,6-Diphenyl-4-carboxy-pyryliumfluoborat lag. Das IR-Spektrum zeigte die für Pyryliumcarbonsäuren charakteristische kurze und breite Carboxylbande bei 1730 cm⁻¹.

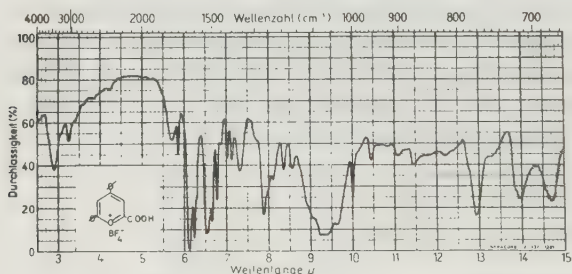


Abb. 8: IR-Spektrum von 4,6-Diphenyl-2-carboxy-pyryliumfluoborat (23) (in KBr)

Um eine Aussage über die Struktur dieser Pyryliumcarbonsäure zu machen, wurde sie mit Nitromethan umgesetzt. Hierbei wurde eine Nitro-diphenyl-carbonsäure erhalten, die in allen

Eigenschaften mit der von W. Krafft durch oxydativen Abbau dargestellten 3,5-Diphenyl-2-nitrobenzoesäure (6) übereinstimmte. Ein Vergleich mit dem IR-Spektrum von 3,5-Diphenyl-4-nitrobenzoesäure (5) zeigt zwar grosse Ähnlichkeit, jedoch keine Übereinstimmung.

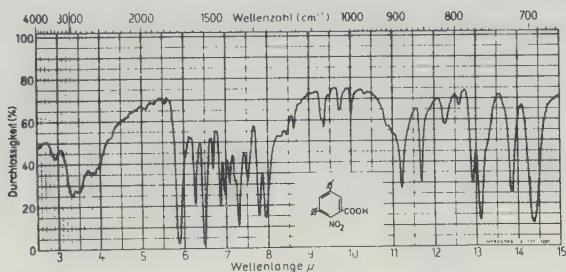


Abb. 9: IR-Spektrum von 3,5-Diphenyl-2-nitrobenzoesäure (6) (in KBr)

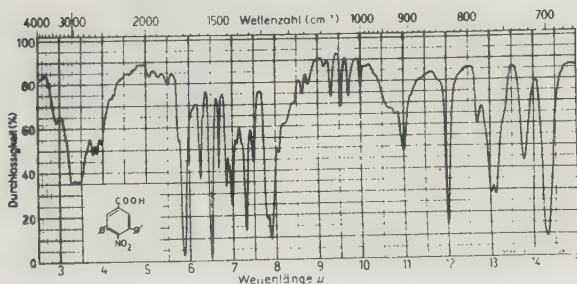


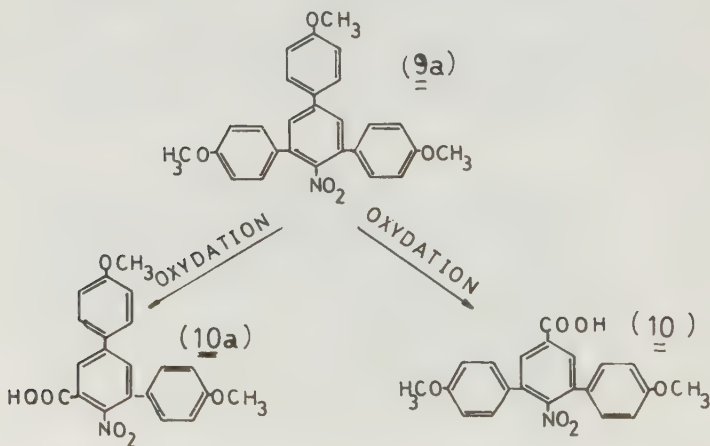
Abb. 10: IR-Spektrum von 3,5-Diphenyl-4-nitrobenzoesäure (5) (in KBr)

Die neu erhaltene Pyryliumcarbonsäure wurde mit Ammoniumacetat/Eisessig in das Pyridinderivat überführt.

Hierbei wurde völlige Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen Eigenschaften von 4,6-Diphenyl-picolinsäure festgestellt. Damit war es gelungen, das gesuchte 4,6-Diphenyl-2-carboxy-pyryliumfluoborat zu synthetisieren.

b. Darstellung von 3,5-Di-(p-methoxyphenyl)-4-nitrobenzoesäure und 3,5-Di-(p-methoxyphenyl)-2-nitrobenzoesäure (10) bzw. (10 a)

Von Interesse war nun die Klärung des in Abschnitt (II 1b) erwähnten oxydativen Abbaues von Tris-(p-methoxyphenyl)-nitrobenzol, bei dem eine Di-(p-methoxyphenyl)-nitrobenzoesäure der Formel 10 oder 10 a entstanden war.

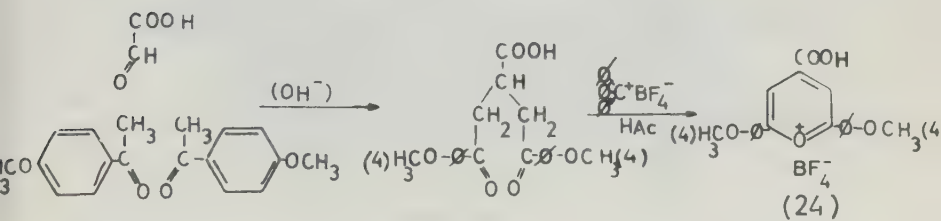


Zur Bestimmung ihrer Konstitution wurde versucht, beide Säuren 10 und 10 a durch Direktsynthese darzustellen. Die dafür benötigten Pyryliumcarbonsäuren konnten auf Grund der

oben gewonnenen Erkenntnisse ohne Schwierigkeiten dargestellt werden. Mit Hilfe von Nitromethan wurden daraus die beiden Säuren 10 und 10 a dargestellt.

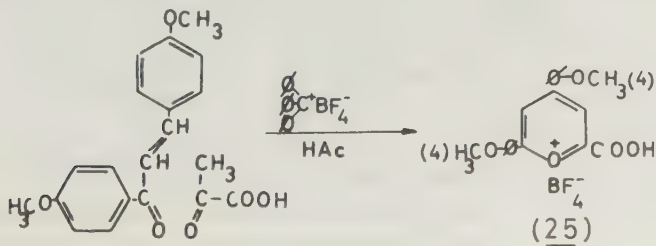
Darstellung von 2,6-Di-(p-methoxyphenyl)-4-carboxypyryliumfluoborat (24)

Hierbei wurde Glyoxylsäure (1 Mol) mit p-Methoxyacetophenon (2 Mol) kondensiert. Das erhaltene Diketon wurde dem oxydativen Ringschluss unterworfen. Das Pyryliumsalz entstand in einer Ausbeute von 85% d.Th..



Darstellung von 4,6-Di-(p-methoxyphenyl)-2-carboxypyryliumfluoborat (25)

Die Ergebnisse von 4 a auswertend, wurde ein Gemisch von Di-(p'-p-methoxy)-benzalacetophenon und Brenztraubensäure der Oxydation mit Triphenylcarboniumfluoborat unterworfen. Dabei konnte die gewünschte Pyryliumcarbonsäure isoliert werden.



Beide Pyryliumcarbonsäuren 24 und 25 wurden mit Nitromethan in die 3,5-Di-(p-methoxyphenyl)-4-nitrobenzoesäure (10) bzw. 3,5-Di-(p-methoxyphenyl)-2-nitrobenzoesäure (10 a) überführt. Der Vergleich der physikalischen Konstanten, insbesondere auch der IR-Spektren, ergab, dass beim oxydativen Abbau von 2,4,6-Tris-(p-methoxyphenyl)-nitrobenzol nur der in para-Stellung zur NO₂-Gruppe stehende Anisylrest oxydiert und 3,5-Di-(p-methoxyphenyl)-4-nitrobenzoesäure (10) entstanden war.

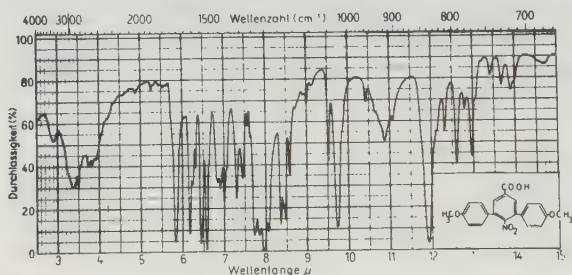


Abb. 11: IR-Spektrum von 3,5-Di-(p-methoxyphenyl)-4-nitrobenzoesäure (10) (in KBr)
(dargestellt durch oxydativen Abbau von 2,4,6-Tris-(p-methoxyphenyl)-nitrobenzol)

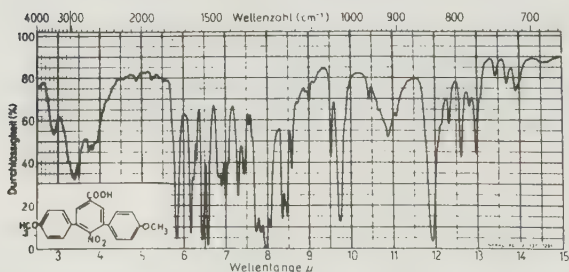


Abb. 12: IR-Spektrum von 3,5-Di-(p-methoxyphenyl)-4-nitrobenzoesäure (10) (in KBr)
(dargestellt durch Nitromethankondensation von 2,6-Di-(p-methoxyphenyl)-4-carboxy-pyryliumfluoborat (24))

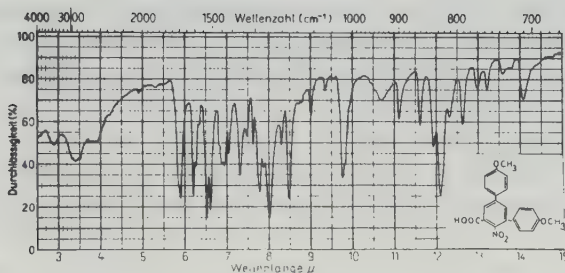


Abb. 13: IR-Spektrum von 3,5-Di-(p-methoxyphenyl)-2-nitrobenzoesäure (10 a) (in KBr)
(dargestellt durch Nitromethankondensation von 4,6-Di-(p-methoxyphenyl)-2-carboxy-pyryliumfluorborat (25))

Ermutigt durch diese Ergebnisse wurde versucht noch weitere carboxylierte Pyryliumsalze darzustellen, um die übrigen Nitrocarbonsäuren (Abschnitt II) auf dem Wege einer Direkt-synthese aufzubauen. Alle Bemühungen waren jedoch vergebens. Daher wurden die in Abschnitt (II) durchgeführten oxydativen Abbaureaktionen direkt auf geeignet substituierte Pyrylium-salze übertragen, in der Hoffnung, noch weitere Pyryliumcar-bonsäuren zu erhalten.

4. Versuche zur Oxydation von phenylsubstituierten Pyryliumsalzen mit Chromsäure

Da die in obigem Abschnitt beschriebene Methode bei der Dar-stellung von Pyryliumdicarbonsäuren nicht zum Erfolg führte, wurde versucht, durch Chromsäureoxydation geeignet substi-tuierter Pyryliumsalze zu den Pyryliumdicarbonsäuren zu ge-

langen. Auf Grund der allgemeinen Erkenntnis, dass Phenylkerne besonders leicht dem oxydativen Abbau unterliegen, wenn sie durch stark elektronendrückende Gruppen substituiert sind, schienen sich Pyryliumsalze mit paraständigen Methoxygruppen in den Phenylkernen besonders gut für die Oxydation zu eignen. Als erste Verbindung wurde 2,6-Diphenyl-4-(p-methoxyphenyl)-pyryliumfluoborat dem oxydativen Abbau unterworfen. Diese Verbindung war besonders gut für die Oxydationsversuche geeignet, da die zu erwartende Pyryliumcarbonsäure bereits auf einem anderen Wege synthetisiert wurde. Dadurch waren günstige Vergleichsmöglichkeiten gegeben.

a. Oxydation von 2,6-Diphenyl-4-(p-methoxyphenyl)-pyryliumfluoborat

Das Pyryliumsalz wird heiss in Eisessig gelöst und tropfenweise mit einer wässrigen Lösung von CrO_3 in 25%igem Überschuss versetzt. Die Reaktionslösung nimmt eine bräunliche Farbe an, die jedoch bald nach Grün umschlägt. Bei dieser Reaktion wird ein Teil der organischen Verbindung zu CO_2 oxydiert. Mit Hilfe eines Blasen Zählers kann der Reaktionsverlauf verfolgt werden. Während am Anfang eine recht stürmische CO_2 -Entwicklung auftrat, war nach drei Stunden Reaktionsdauer keinerlei CO_2 -Entwicklung mehr zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt und einer recht langwierigen Reinigungsmethode unterworfen. Es konnten weder die gesuchte Pyryliumcarbonsäure noch die Ausgangsverbindung isoliert werden. Die Gründe für den negativen Verlauf der Reaktion konnten verschiedener Natur sein. Einmal war eine vollständige Zerstörung des Moleküls in Betracht zu ziehen, zum anderen war eine Ringöffnung am elektrophilen Sauerstoff möglich, was wiederum eine selektive Oxydation des Moleküls ausschliessen würde. Um die Möglichkeit einer vollständigen Zerstörung des

Moleküls auszuschliessen, wurde weniger Oxydationsmittel verwendet. Aber auch nach dieser Abänderung konnte keinerlei Pyryliumsalz bzw. Pyryliumcarbonsäure isoliert werden. Es war deshalb naheliegend, dass nicht das Oxydationsmittel für die völlige Zerstörung des Moleküls verantwortlich war, sondern dass es unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zu einer Ringöffnung am Sauerstoff kam und das dabei entstehende aliphatische Keton von der Chromsäure völlig zerstört wurde.

Da für die Ringöffnung nur nucleophile Teilchen in Frage kamen, musste also deren Konzentration stark vermindert werden. Daher wurden erneute Oxydationsversuche in stark HBF_4 -saurer Lösung durchgeführt. Das Pyryliumsalz wurde in gleichen Teilen Eisessig/ HBF_4 heiss gelöst. Dazu tropft man langsam unter Rühren eine wässrige Lösung von Chromsäure in 50%igem Überschuss. Hierbei konnte ein Pyryliumsalz isoliert werden, das sich jedoch als das Ausgangsprodukt erwies. Dies war ein Beweis dafür, dass der Pyryliumring einen starken Elektronen-sog auf die äusseren Ringe ausübt und sie somit gegenüber Oxydationsmitteln stabilisiert. Der elektronendrückende Effekt der Methoxygruppe reichte also nicht aus, um den elektronensaugenden Effekt des Pyryliumringes zu kompensieren. Daher wurde die Methoxygruppe durch die leichter oxydierbare Hydroxygruppe ersetzt.

- b. Überführung von 2,6-Diphenyl-4-(p-methoxyphenyl)-pyryliumfluoborat und 4,6-Diphenyl-2-(p-methoxyphenyl)-pyryliumfluoborat in 2,6-Diphenyl-4-(p-hydroxyphenyl)-pyryliumfluoborat bzw. 4,6-Diphenyl-2-(p-hydroxyphenyl)-pyryliumfluoborat

Um die oben genannten Hydroxypyryliumsalze darzustellen, mussten die analogen Methoxy-Derivate einer Ätherspaltung¹⁰⁾

unterworfen werden. Hierbei konnten alkalische Spaltmethoden nicht verwendet werden, da sie zu einer Ringöffnung am Peryliumsalz geführt hätten. Als günstiges Spaltungsreagens erwies sich AlCl_3 . Die Peryliumsalze wurden in Nitrobenzol gelöst. Bei der hohen Reaktionstemperatur von 150° kam es jedoch zu einer teilweisen Oxydation der Peryliumsalze durch Nitrobenzol. Deshalb wurde Nitrobenzol durch Chlorbenzol ersetzt. Die Peryliumsalze werden in Chlorbenzol suspendiert und mit einem Überschuss an AlCl_3 versetzt. Sieben Stunden wird bei 150° Ölbadtemperatur unter Rühren am Rückfluss erhitzt. Die dabei auftretenden HCl -Dämpfe zeigen den Beginn der Spaltungsreaktion an. Gegen Ende der Reaktion wird die HCl -Entwicklung immer schwächer. Das heisse Reaktionsgemisch wird in Eiswasser/ HCl eingegossen, wobei sich die gewünschten Hydroxypyryliumsalze abscheiden. Zur Identifizierung werden die Hydroxypyryliumsalze mit Ammoniumacetat/Eisessig in die entsprechenden Pyridinderivate überführt. Für die C,H,N-Analyse werden die Phenolacetate verwendet.

c. Oxydation von 2,6-Diphenyl-4-(p-hydroxyphenyl)-pyryliumfluoborat bzw. 4,6-Diphenyl-2-(p-hydroxyphenyl)-pyryliumfluoborat

Die Peryliumsalze wurden in einem Gemisch von Eisessig/Wasser/ HBF_4 heiss gelöst und unter der Annahme, dass der substituierte Ring vollständig zu CO_2 oxydiert wird, mit der äquivalenten Menge wässriger Chromsäure tropfenweise versetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich am Anfang braun. Das Ende der Reaktion wird durch ein grünes Reaktionsgemisch gekennzeichnet. Bei der folgenden Aufarbeitung der Reaktionsprodukte wurde die Lösung stark eingeeengt und in stark HCl -saures Wasser eingegossen. Nach kurzer Zeit kommt es zur Abscheidung rötlich-brauner Produkte, die auf dem Filter zu Schmierern hydrolysieren. Trotz vielfacher Reinigungsschritte

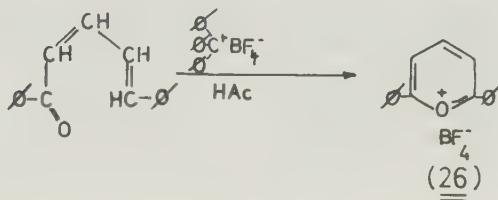
war es jedoch nicht möglich, ein definiertes Produkt zu isolieren.

5. Einfluss der Substituenten bei der Bildung von Pyryliumsalzen

Um die Ergebnisse dieser Arbeit zu vervollständigen, wurde der Einfluss verschiedener Substituenten auf die Bildungstendenz von Pyryliumsalzen untersucht. Alle anderen Faktoren, wie die Michael-Addition, Enolisierungstendenz usw., die bei der üblichen Pyryliumsalzsynthese eine Rolle spielen, konnten durch Verwendung zweifach ungesättigter konjugierter Ketone ausgeschlossen werden.

a. Oxydation von Cinnamalacetophenon

Als erste Verbindung wurde Cinnamalacetophenon der Oxydation unterworfen. Hierbei standen Vergleichsmöglichkeiten mit dem von K.H. Wolff¹¹⁾ dargestellten Pyryliumsalz zur Verfügung. Während K.H. Wolff die Oxydation von Cinnamalacetophenon mit Fe(III)-Cl_3 durchführte und das Chloroferrat anschliessend in das Fluoborat überführte, erfolgte in diesem Fall die Oxydation von Cinnamalacetophenon mit Triphenylcarboniumfluoborat.



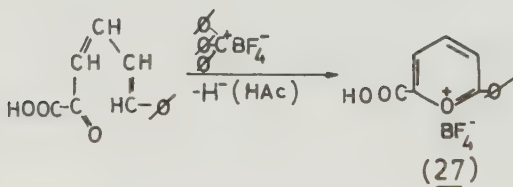
Cinnamalacetophenon wird in Eisessig gelöst und mit einem

Überschuss von 10% Triphenylcarboniumfluoborat versetzt. Am Rückfluss wird erhitzt. Nach zwei Stunden kommt es zur Abscheidung rötlicher Kristalle. Das Fluoborat erweist sich identisch mit dem von K.H. Wolff synthetisierten Produkt.

Ausbeute: 54% (Lit.: 46%)

b. Oxydation von Cinnamalbrenztraubensäure

Durch die positiven Ergebnisse von 6 (a) ermutigt, wurde nun Cinnamalbrenztraubensäure dem oxydativen Ringschluss unterworfen.



Die Oxydation von Cinnamalbrenztraubensäure erfolgte wie in 6 (a). Dabei kam es zur Bildung eines bräunlichen Pyrylium-salzes, dessen Ausbeute jedoch nur 31% d.Th. betrug.

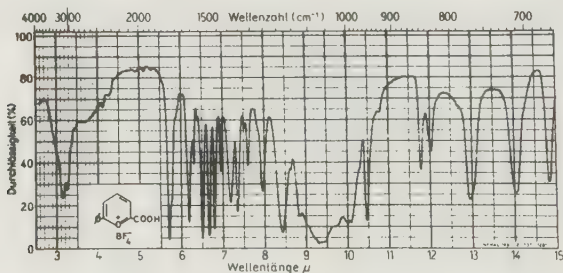


Abb. 14: IR-Spektrum von 6-Phenyl-2-carboxy-pyrylium-fluoborat (27) (in KBr)

c. Oxydation von Cinnamalbrenztraubensäuremethylester

Mit einer eingestellten Diazomethanlösung, um etwaige Reaktionen der Doppelbindungen auszuschliessen, wurde Cinnamalbrenztraubensäure verestert. Die Oxydation mit Triphenylcarboniumfluoborat ergab ein grünliches Pyryliumsalz.

Ausbeute: 50%

Ein Vergleich der Ausbeuten an Pyryliumsalz zeigt, dass mit Erhöhung der Elektronegativität der Gruppierung X die Ausbeuten abfallen.

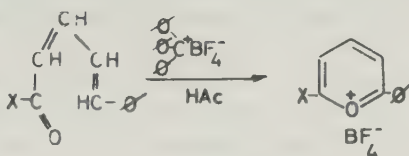


Tabelle 3: Ausbeute an Pyryliumsalz als Funktion des Substituenten X

<u>X (Substituent)</u>	<u>Ausbeute</u>	Dies entspricht vollkommen der allgemeinen Erkenntnis, dass die Oxydation von Verbindungen mit zunehmender Elektronegativität ihrer Substituenten in steigendem Maße erschwert wird.
Phenyl-,	54%	
Carboxymethyl-,	50%	
Carboxyl-,	31%	

IV. Zusammenfassung

Durch Oxydation von 2,6-Di-(p-methoxyphenyl)-4-phenyl-nitrobenzol (7 a) mit Chromtrioxyd in Eisessig wurde 2-Nitro-5-phenyl-1,3-isophthalsäure (7) dargestellt. Die Oxydation von 2,4,6-Tris-(p-methoxyphenyl)-nitrobenzol (9 a) führte nur zu 3,5-Di-(p-methoxyphenyl)-4-nitrobenzoesäure (10). Daraufhin wurden die Methoxyl-substituierten Phenylreste durch Ätherspaltung in die Hydroxylderivate 11, 12, 13, 14 und 15 überführt. Durch anschliessende Oxydation wurden 2-Nitro-5-phenyl-1,3-isophthalsäure (7), 5-Phenyl-4-nitro-1,3-isophthalsäure (8) und Nitrotrimesinsäure (9) in guten Ausbeuten erhalten. Eine Gegenüberstellung der Ausbeuten zeigt die Abhängigkeit des oxydativen Abbaues von den Substituenten.

Bei der Darstellung von 2,4,6-substituierten-Nitrobenzolen wurden neuere Ergebnisse von A.T. Balaban zu einer verbesserten Piryliumsalzsäuresynthese ausgebaut. Unter Umgehung der Piryliumchloroferrate wurden 2,6-Diphenyl-4-(p-methoxyphenyl)-pyryliumfluoborat (16), 2,6-Di-(p-methoxyphenyl)-4-phenylpyryliumfluoborat (17) und 2,4,6-Tris-(p-methoxyphenyl)-pyryliumfluoborat (18) synthetisiert. Triphenylcarboniumfluoborat wurde als ausgezeichnetes Oxydationsmittel bei der Synthese einer Anzahl weiterer Piryliumsalze eingesetzt. So konnten 4,6-Diphenyl-2-(p-methoxyphenyl)-pyryliumfluoborat (19), 2,4-Di-(p-methoxyphenyl)-6-phenyl-pyryliumfluoborat (20) und 2,6-Diphenyl-4-(p-nitrophenyl)-pyryliumfluoborat (21) in guten Ausbeuten erhalten werden. Bei der Darstellung von 4,6-Diphenyl-2-carboxy-pyryliumfluoborat (23) ergaben sich interessante Gesichtspunkte infolge verschiedener Kondensationsmöglichkeiten. Mit Hilfe der Nitromethankondensation wurde 2,6-Diphenyl-4-carboxy-pyryliumfluoborat (22 a) und 4,6-Diphenyl-2-carboxy-pyryliumfluoborat (23) in 3,5-Diphenyl-4-nitrobenzoesäure (5) bzw. 3,5-Diphenyl-2-nitrobenzoe-

säure (6) überführt. Durch Synthese von 2,6-Di-(p-methoxyphenyl)-4-carboxy-pyryliumfluoborat (24) und 4,6-Di-(p-methoxyphenyl)-2-carboxy-pyryliumfluoborat (25) und anschließende Überführung in die entsprechenden Nitroderivate konnte die in Abschnitt (II 1b) durch Oxydation von 2,4,6-Tris-(p-methoxyphenyl)-nitrobenzol (9 a) dargestellte Säure als 3,5-Di-(p-methoxyphenyl)-4-nitrobenzoesäure (10) identifiziert werden. Versuche zur Darstellung von mono- und dicarboxylierten Pyryliumsalzen durch oxydativen Chromsäureabbau geeignet substituierter Pyryliumsalze schlugen fehl. Durch Oxydation zweifach ungesättigter konjugierter Ketone mit Hilfe von Triphenylcarboniumfluoborat wurde der Einfluss von Substituenten beim oxydativen Ringschluss zum Pyryliumsalz untersucht.

EXPERIMENTELLER TEIL

Vorbemerkung

Schmelzpunkte

wurden mit dem Heizmikroskop RCH der Firma C. Reichert, Wien bestimmt.

Verbrennungsanalysen

wurden bei Dr. Ing. A. Schoeller, Kronach/Obfr., Ilse Beetz, Kronach/Obfr., A. Bernhardt, Mülheim/Ruhr, Dr. O. Pfundt, Göttingen und Firma Beller, Göttingen ausgeführt.

IR-Spektren

wurden mit dem Infracord IR 137 gemessen.

Beschreibung der Versuche

1) 2-Nitro-5-phenyl-1,3-isophthalsäure (7)

14 g 2,6-Dianisyl-4-phenyl-nitrobenzol (7 a) werden in 250 ml Eisessig unter Erwärmen gelöst und bei 80 - 90° unter ständigem Rühren anteilweise mit 120 g Chromsäure versetzt. Reaktionsdauer: ca. 6 Stunden. Danach kühlt man die dunkel gefärbte Reaktionslösung auf Zimmertemperatur ab und rührt nochmals 2 Stunden. Dann giesst man die grüne Reaktionslösung in überschüssige gesättigte Sodalösung (starke Schaumbildung). Unter gutem Rühren erhitzt man die alkalische Lösung zum Sieden, wobei sich ein dichter Niederschlag von $\text{Cr}(\text{OH})_3$ bildet, den man heiss absaugt. Das sodaalkalische Filtrat versetzt man mit konzentrierter Salzsäure bis zur sauren Reaktion. Im Eisschrank kommt es zur Abscheidung

eines bräunlichen Produktes. Den $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -Niederschlag löst man ebenfalls mit konzentrierter Salzsäure und filtriert vom Ungelösten ab. Es hinterbleiben nochmals 0,8 g eines bräunlichen Produktes. Nach sechsmaligem Umkristallisieren der vereinigten Niederschläge aus Eisessig erhält man schwach gelb gefärbte Nadeln, die ab 210° sublimieren, sich ab 290° zersetzen und schliesslich bei 305° schmelzen.

Ausbeute: 2,4 g (25% d.Th.)

Einwaage:	5,126 mg	10,970 mg CO_2	1,440 mg H_2O
Einwaage:	3,310 mg	0,149 ccm N_2	26° 732 Torr

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_6$	Ber.:	C 58,54	H 3,16	N 4,88
(287,2)	Gef.:	C 58,39	H 3,15	N 4,95

1 a) Di-p-toluidid

Die Carbonsäure 7 wird mit Hilfe von SOCl_2 in das Dichlorid überführt. Dieses wird in Benzol gelöst und mit p-Toluidin versetzt. Am Rückfluss wird erhitzt. Das Di-p-toluidid kristallisiert aus Dioxan/Wasser in feinen Nadeln, die sich ab 170° trüben, ab 300° in kleinere Kristalle zerfallen und bei 324° schmelzen. Bei der Kristallisation kommt es zum Einschluss von 1 Mol Dioxan.

Einwaage:	4,066 mg	10,380 mg CO_2	2,120 mg H_2O
Einwaage:	3,218 mg	0,218 ccm N_2	26° 728 Torr

$\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_6$	Ber.:	C 69,42	H 5,64	N 7,59
(553,6)	Gef.:	C 69,68	H 5,83	N 7,41

1 b) Dimethylester

Die Carbonsäure 7 wird in Methanol/Wasser (10:1) gelöst und

mit Diazomethan in den Ester überführt. Aus n-Propanol umkristallisiert schmelzen die Prismen bei 150°.

Einwaage:	4,342 mg	9,700 mg CO ₂	1,500 mg H ₂ O
Einwaage:	2,891 mg	0,126 ccm N ₂	28° 730 Torr
C ₁₆ H ₁₃ N O ₆	Ber.: C 60,95	H 4,16	N 4,44
(315,3)	Gef.: C 60,97	H 3,87	N 4,75

2) 3,5-Di-(p-methoxyphenyl)-4-nitrobenzoesäure (10)
bzw. 3,5-Di-(p-methoxyphenyl)-2-nitrobenzoe-
säure (10 a)

8,5 g 2,4,6-Tri-(p-methoxyphenyl)-nitrobenzol (9 a) werden in 80 ml Eisessig bei ca. 80° unter Rühren gelöst. Anteilweise werden 22 g Chromsäure zugesetzt. Unter starkem Aufbrausen erfolgt die Reaktion. Dieses Reaktionsgemisch wird zur Trockne eingedampft und mehrmals mit Benzol ausgerührt. Nach Abdampfen des Benzols hinterbleibt ein braunes Öl. Durch starkes Reiben und längeres Stehen kommt es zur Kristallisation. Es wird aus Alkohol umkristallisiert. Die bräunlichen Nadeln schmelzen bei 248 - 250°.

Einwaage:	4,956 mg	12,095 mg CO ₂	2,010 mg H ₂ O
Einwaage:	3,370 mg	0,109 ccm N ₂	23° 734 Torr
C ₂₁ H ₁₇ N O ₆	Ber.: C 66,49	H 4,52	N 3,69
(379,4)	Gef.: C 66,71	H 4,55	N 3,60

2 a) p-Toluidid

Aus n-Propanol umkristallisiert, liegt der Fp. bei 155°.

Einwaage:	4,369 mg	11,440 mg CO ₂	2,020 mg H ₂ O
Einwaage:	3,361 mg	0,182 ccm N ₂	22° 734 Torr

C ₂₈ H ₂₄ N ₂ O ₅	Ber.:	C 71,78	H 5,16	N 5,98
(468,5)	Gef.:	C 71,48	H 5,17	N 6,06

3) Versuche zur Darstellung von Nitrotrimesin- säure (9)

6 g 2,4,6-Tri-(p-methoxyphenyl)-nitrobenzol (9 a) werden in 50 ml Eisessig gelöst. Die Reaktionstemperatur beträgt 90°. Portionsweise werden innerhalb von 3 Stunden 30 g Chromsäure zugesetzt. Wird die Reaktionslösung zu zähflüssig, setzt man nochmals Eisessig zu. Das Reaktionsgemisch wird mehrmals bei 80° mit Benzol ausgerührt. Nach dem Eindampfen der Benzolfraction wird der gelbliche Rückstand in 20 - 25 ml Toluol heiss gelöst. Beim Erkalten scheidet sich eine gelbliche Substanz ab, die nach mehrmaligem Umkristallisieren einen Fp. von 245 - 248° zeigt. Hierbei handelt es sich um die bereits bekannte 3,5-Di-(p-methoxyphenyl)-4-nitrobenzoesäure (10). Nach weiterem Einengen der Toluolfraction scheidet sich das Hauptprodukt ab. Die Analyse ergibt eine stickstofffreie Verbindung, die als Anissäure identifiziert werden kann.

Einwaage:	4,748 mg	11,040 mg CO ₂	2,240 mg H ₂ O
C ₈ H ₈ O ₃	Ber.:	C 63,16	H 5,30
(152,2)	Gef.:	C 63,47	H 5,28

Überführung der Phenoläther in die Phenole

Allgemeine Vorschrift

Ein Gewichtsteil Phenoläther wird mit fünf Gewichtsteilen

Pyridinhydrochlorid vermischt. Am Rückfluss wird 6 Stunden auf 220° erhitzt. Danach wird der flüssige Kolbeninhalt in ca. 2 Liter kaltes Wasser eingegossen. Die Phenole scheiden sich sofort als schmutzig weisse Produkte ab. Die Lösung wird filtriert. Das rohe Phenol wird nochmals mit Wasser ausgekocht. Nach dem Abkühlen werden die Phenole nach charakteristischen Methoden gereinigt.

4) 2,6-Diphenyl-4-(p-hydroxyphenyl)-nitrobenzol (11)

10 g Methoxyverbindung 5 a werden eingesetzt. 9,5 g rohes Phenol werden nach der Ätherspaltung isoliert. Das Phenol wird in wenig Eisessig gelöst. Dazu gibt man Wasser, bis es zur Eintrübung kommt. Nun wird nochmals erwärmt und unter Reiben abgekühlt, wobei das Phenol kristallisiert.

Fp.: $170 - 172^{\circ}$ Ausbeute: 9 g (93% d.Th.)

Einwaage:	4,621 mg	13.240 mg CO_2	1.870 mg H_2O
Einwaage:	4,009 mg	0,138 ccm N_2	25° 726 Torr

$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N O}_3$	Ber.: C 78,46	H 4,66	N 3,81
(367,4)	Gef.: C 78,20	H 4,53	N 3,76

5) 4,6-Diphenyl-2-(p-hydroxyphenyl)-nitrobenzol (12)

10 g Methoxyverbindung 6 a ergeben 9 g rohes Phenol. Das Rohprodukt wird in Methanol gelöst. Die Lösung wird mit Aktivkohle versetzt und kurz aufgekocht. Dieser Prozess wird zweimal wiederholt. Danach wird bis zur Trockne eingeeengt und in Eisessig aufgenommen. Zu dieser Lösung gibt man unter Reiben tropfenweise Wasser, wobei ein gelblich kristallines Produkt ausfällt.

Zersetzungspunkt: 180° Ausbeute: 7,3 g (76% d.Th.)

6) 4-Phenyl-2,6-di-(p-hydroxyphenyl)-nitrobenzol (13)

30 g Methoxyl-Verbindung 7 a werden in 21 g reines Phenol 13 überführt. Man kristallisiert aus Eisessig.

Fp.: 238 - 240° (ab 115° trüben sich die Kristalle)

Ausbeute: 21 g (74% d.Th.)

6 a) Phenolacetat

Die Überführung des Phenols 13 in das Phenolacetat erfolgt mittels Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat. Nach Umkristallisieren aus Alkohol wurden weisse Nadeln erhalten.

Fp.: 160 - 162°

Einwaage:	4,281 mg	11,250 mg CO ₂	1,740 mg H ₂ O
Einwaage:	3,411 mg	0,091 ccm N ₂	26° 728 Torr

C ₂₈ H ₂₁ N O ₆	Ber.:	C 71,94	H 4,53	N 3,00
(467,49)	Gef.:	C 71,72	H 4,55	N 2,92

7) 6-Phenyl-2,4-di-(p-hydroxyphenyl)-nitrobenzol (14)

50 g Methoxyl-Verbindung 8 a werden in 46 g Phenol 14 überführt. Trotz mehrmaliger Reinigung mit Aktivkohle gelang es nicht, das Phenol zur Kristallisation zu bringen.

7 a) Phenolacetat

Darstellung erfolgt wie in 6a). Aus Eisessig wird umkristallisiert. Weisse Nadeln vom Fp. 155 - 156°.

Einwaage:	4,125 mg	10,850 mg CO ₂	1,680 mg H ₂ O
Einwaage:	3,690 mg	0,100 ccm N ₂	27° 724 Torr

C₂₈H₂₁N O₆ Ber.: C 71,94 H 4,53 N 3,00
(467,49) Gef.: C 71,78 H 4,56 N 2,94

8) 2,4,6-Tris-(p-hydroxyphenyl)-nitrobenzol (15)

40 g Methoxyl-Verbindung 9 a werden in 30 g Phenol 15 überführt. Das rohe Phenol kristallisiert sehr schlecht. Das Phenol wird in das Phenolacetat überführt. Das Phenolacetat wird sorgfältig gereinigt und anschliessend mit alkoholischer KOH wieder in das Phenol gespalten. Aus Eisessig/Wasser wird umkristallisiert.

Fp.: 148 - 150° Ausbeute: 25 g (67% d.Th.)

8 a) Phenolacetat

Nach Umkristallisieren aus Benzol werden weisse verfilzte Nadeln erhalten.

Fp.: 253°

Einwaage:	4,731 mg	11,960 mg CO ₂	1,830 mg H ₂ O
Einwaage:	3,239 mg	0,082 ccm N ₂	25° 724 Torr

C₃₀H₂₃N O₈ Ber.: C 68,57 H 4,41 N 2,66
(525,5) Gef.: C 68,97 H 4,33 N 2,76

9) 4-Nitro-5-phenyl-1,3-isophthalsäure (8)

77 g Chromsäure werden in 55 ml Wasser gelöst. Man gibt

50 ml Eisessig hinzu und erwärmt auf 70°. Dazu tropft man innerhalb von 3 Stunden eine Lösung von 15 g 6-Phenyl-2,4-di-(p-hydroxyphenyl)-nitrobenzol (14) in 120 ml Eisessig. Die Oxydationslösung färbt sich zuerst braun unter Abscheidung eines bräunlichen Produktes. Nach dem Zutropfen wird noch 2 Stunden bei 90° gerührt. Danach wird die grüne Lösung langsam unter Rühren abgekühlt. Sie wird in überschüssige gesättigte Sodalösung gegeben und unter gutem Rühren zum Sieden erhitzt, wobei $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ausfällt. Es wird heiss filtriert. Das braune Filtrat wird mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Es bildet sich ein amorpher Niederschlag. Über Nacht wird im Eisschrank gekühlt. Nach dem Filtrieren hinterbleibt ein weisses Produkt. Dieses wird in 2n-Sodalösung gelöst und anschliessend mit Salzsäure wieder gefällt. Umkristallisieren aus Wasser ergab kleine gelbliche Kristalle, die ab 230° eine Änderung ihrer Kristallform erfahren und bei 290 - 295° schmelzen.

Fp.: 290 - 295° Ausbeute: 7,2 g (64,5% d.Th.)

Einwaage:	4,289 mg	9,195 mg CO_2	1,240 mg H_2O
-----------	----------	------------------------	-------------------------------

Einwaage:	3,496 mg	0,159 ccm N_2	28° 723 Torr
-----------	----------	------------------------	--------------

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N O}_6$	Ber.: C 58,54	H 3,16	N 4,88
---------------------------------------	---------------	--------	--------

(287,2)	Gef.: C 58,50	H 3,24	N 4,91
---------	---------------	--------	--------

9 a) Dimethylester

Nach Umkristallisieren aus Äther erhält man ein weisses kristallines Produkt.

Fp.: 90 - 92°

Einwaage:	4,462 mg	10,020 mg CO ₂	1,750 mg H ₂ O
Einwaage:	3,915 mg	0,158 ccm N ₂	28° 727 Torr

C ₁₆ H ₁₃ N O ₆	Ber.: C 60,95	H 4,16	N 4,44
(315,3)	Gef.: C 61,30	H 4,39	N 4,38

10) 2-Nitro-5-phenyl-1,3-isophthalsäure (7)

21 g Chromsäure werden in 15 ml Wasser und 50 ml Eisessig gelöst. Dieses Gemisch wird auf eine Reaktionstemperatur von ca. 80° gebracht. Dazu lässt man innerhalb von 2 Stunden eine Lösung von 4,5 g 4-Phenyl-2,6-di-(p-hydroxyphenyl)-nitrobenzol (13) in 70 ml Eisessig zutropfen. Die Lösung nimmt eine bräunliche Farbe an. Danach wird noch 2 Stunden bei 90° erhitzt und anschliessend bis zum Erkalten gerührt. Das grüne Reaktionsgemisch wird in gesättigte Sodalösung eingetragen. Nach Fällung und Filtration wird mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Das ausgeschiedene braune Produkt wird in Äther aufgenommen und mit Petroläther die gesuchte Säure ausgefällt.

Fp.: 300°

Ausbeute: 2 g (60% d.Th.)

Die isolierte Säure ist identisch mit der nach Vorschrift (1) dargestellten Säure.

11) Nitrotrimesinsäure (9)

32 g Chromsäure werden in 30 ml Wasser und 30 ml Eisessig gelöst. In das auf 70° erwärmte Gemisch tropft man innerhalb von 2 Stunden eine Lösung von 4,5 g 2,4,6-Tri-(p-hydroxyphenyl)-nitrobenzol (15) in 70 ml Eisessig und rührt noch weitere 4 Stunden bei 95°. Die anfänglich braune Lösung färbt sich grün. Das Reaktionsprodukt wird in gesät-

tigte Sodalösung eingetragen, bis zum Sieden erwärmt und dann heiss filtriert. Das bräunliche Filtrat wird mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und bis auf $1/4$ des Ausgangsvolumens eingeengt. Nun setzt man etwa 100 ml Methanol zu um die restliche Chromsäure zu reduzieren und kocht ca. 1 Stunde am Rückfluss. Danach wird bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in gesättigter Sodalösung aufgenommen und kurz aufgeköcht, restliche Cr^{3+} -Ionen werden als $\text{Cr}(\text{OH})_3$ gefällt. Nach dem Filtrieren säuert man die Lösung mit konzentrierter Salzsäure nochmals an und engt sie etwas ein. Danach wird mit Äther mehrmals ausgeschüttelt. Nach Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein bräunliches Produkt, das aus Eisessig umkristallisiert sich bei $280 - 295^\circ$ zersetzt.

Ausbeute: 1,7 g (61% d.Th.)

11 a) Trimethylester

Mit Diazomethan wird der Ester dargestellt. Aus Methanol wird umkristallisiert. Man erhält weisse Kristalle vom Fp.: 107° .

Einwaage:	4,454 mg	7,965 mg CO_2	1,510 mg H_2O
Einwaage:	3,556 mg	0,157 ccm N_2	30° 724 Torr

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N O}_8$	Ber.:	C 48,49	H 3,73	N 4,71
(297,2)	Gef.:	C 48,80	H 3,80	N 4,74

12) 2,6-Diphenyl-4-(p-methoxyphenyl)-pyrylium-fluoborat (16)⁷⁾

2,4 g ($2/100$ Mol) Acetophenon werden mit 9,52 g ($4/100$ Mol) Anisalacetophenon in 40 ml 1,2-Dimethoxyäthan unter Rühren

gelöst. Es wird auf 70° erhitzt. Zu dieser Lösung lässt man langsam 7 ml ($\frac{4}{100}$ Mol) ca. 50%ige ätherische HBF_4 zutropfen. Die Lösung beginnt stark aufzusieden und färbt sich kirschrot. Nach beendeter Zugabe von ätherischer HBF_4 wird noch $2\frac{1}{2}$ Stunden bei 70° gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht in den Eisschrank gestellt, wobei sich das gelbliche Pyryliumsalz abscheidet. Durch Zusatz von Äther wird die Fällung vervollständigt. Nach dem Filtrieren wird das feuchte Produkt mit etwas Petroläther gewaschen. Nach sehr kurzer Zeit kann das reine Produkt isoliert werden.

Fp.: $235 - 240^{\circ}$ Ausbeute: 5 g (50% d.Th.)

13) 2,6-Di-(p-methoxyphenyl)-4-phenyl-pyryliumfluoborat (17)⁷⁾

4,5 g ($\frac{3}{100}$ Mol) p-Methoxyacetophenon werden mit 14,3 g ($\frac{6}{100}$ Mol) Benzal-p-methoxy-acetophenon in 50 ml 1,2-Dimethoxyäthan unter Rühren gelöst. Es wird auf 70° erhitzt. In diese Lösung lässt man langsam 10,5 ml ($\frac{6}{100}$ Mol) ca. 50%ige ätherische HBF_4 zutropfen. Die Lösung färbt sich dunkel. Es wird noch eine Stunde beim Siedepunkt des 1,2-Dimethoxyäthans am Rückfluss erhitzt. An den Rändern scheidet sich bereits das rote Pyryliumsalz ab. Reaktionslösung und Pyryliumsalz werden mit Methanol oder Äthanol aus dem Reaktionsgefäß gelöst. Anschliessend wird mit Äther das Pyryliumsalz ausgefällt. Es werden hellrote Kristalle isoliert.

Fp.: 245° Ausbeute: 8 g (59% d.Th.)

14) 2,4,6-Tris-(p-methoxyphenyl)-pyryliumfluoborat (18)⁷⁾

4,5 g ($\frac{3}{100}$ Mol) p-Methoxyacetophenon werden mit 16,08 g

(⁶/100 Mol) p,p'-Dimethoxybenzalacetophenon in 50 ml 1,2-Dimethoxyäthan unter Rühren gelöst. Es wird auf 70° erhitzt. In diese Lösung lässt man langsam 10,5 ml (⁶/100 Mol) ca. 50%ige ätherische HBF₄ zutropfen. Die Lösung färbt sich dunkel. Es wird noch eine Stunde am Rückfluss erhitzt. An den Rändern scheidet sich bereits das rote Pyryliumsalz ab. Reaktionslösung und Pyryliumsalz werden mit Methanol oder Äthanol aus dem Reaktionsgefäss gelöst. Anschliessend wird mit Äther das Pyryliumsalz ausgefällt. Es werden hellrote Kristalle isoliert.

Fp.: 300 - 310°

Ausbeute: 7 g (52% d.Th.)

15) 4,6-Diphenyl-2-(p-methoxyphenyl)-pyrylium-
fluoborat (19)⁷⁾

3 g p-Methoxyacetophenon (²/100 Mol) werden mit 2,08 g Benzalacetophenon (¹/100 Mol) und 3,3 g (¹/100 Mol) Triphenylcarboniumfluoborat in 10 ml Eisessig heiss gelöst. Die Lösung wird ca. zwei Stunden am Rückfluss erhitzt, wobei sich das Reaktionsgemisch dunkel färbt. Danach lässt man die Lösung über Nacht im Eisschrank abkühlen und versetzt dann in kleinen Anteilen mit Äther. Dabei scheidet sich das Pyryliumsalz in sehr reiner Form ab. Eine Umfällung ist nicht mehr nötig. Die orangefarbenen Kristalle haben einen Schmelzpunkt von 210°.

Ausbeute: 2 g (46% d.Th.)

16) 2,4-Di-(p-methoxyphenyl)-6-phenyl-pyrylium-
fluoborat (20)⁷⁾

2,4 g (²/100 Mol) Acetophenon werden mit 2,7 g (¹/100 Mol) p,p'-Dimethoxybenzalacetophenon in 10 ml Eisessig heiss ge-

löst. Zu dieser Lösung gibt man 3,3 g ($1/100$ Mol) Triphenylcarboniumfluoborat. Dieses Reaktionsgemisch wird etwa zwei Stunden am Rückfluss erhitzt. Danach lässt man die Lösung über Nacht im Eisschrank abkühlen und versetzt dann vorsichtig mit Äther. Dabei scheidet sich das Pyryliumsalz in sehr reiner Form ab. Die hellroten Kristalle schmelzen bei 250° .

Ausbeute: 1,9 g (42% d.Th.)

17) 2,6-Diphenyl-4-(p-nitrophenyl)-pyryliumfluoborat (21)³⁾

2,4 g Acetophenon ($2/100$ Mol) werden mit 2,53 g p-Nitrobenzalacetophenon ($1/100$ Mol) und 3,3 g ($1/100$ Mol) Triphenylcarboniumfluoborat in 10 ml Eisessig heiss gelöst. Die Lösung wird zwei Stunden am Rückfluss erhitzt. Danach lässt man die Lösung über Nacht im Eisschrank abkühlen und versetzt dann vorsichtig mit Äther. Dabei scheidet sich das Pyryliumsalz in sehr reiner Form ab. Die gelblich-braunen Kristalle zersetzen sich bei 280° .

Ausbeute: 2,1 g (47% d.Th.)

18) 2,6-Diphenyl-pyryliumfluoborat (26)⁹⁾

2,3 g ($1/100$ Mol) Cinnamalacetophenon und 3,46 g ($1/100$ Mol + 5% Überschuss) Triphenylcarboniumfluoborat werden in 25 ml Eisessig in der Hitze gelöst. Am Rückfluss wird zwei Stunden erhitzt. Danach lässt man abkühlen, wobei es bereits zur Abscheidung des Pyryliumsalzes kommt. Durch Zusatz von Äther wird das Pyryliumsalz vollständig gefällt. Das gelbbraune Produkt wird nochmals in Aceton gelöst und filtriert. Mit Äther wird es wieder ausgefällt.

Zersetzungstemperatur: $180 - 190^{\circ}$ Ausbeute: 1,7 g (54% d.Th.)

19) 2-Carboxy-6-phenyl-pyryliumfluoborat (27)

6,1 g ($\frac{3}{100}$ Mol) Cinnamalbrenztraubensäure werden in 50 ml Eisessig gelöst. Dazu fügt man 10,38 g ($\frac{3}{100}$ Mol) Triphenylcarboniumfluoborat. Am Rückfluss wird 10 Minuten erhitzt. Nach dem Abkühlen wird langsam mit Äther versetzt. Dabei kommt es zur Abscheidung eines bräunlichen Pyryliumsalzes. Dieses wird in Aceton gelöst und filtriert. Das Filtrat wird in kleinen Anteilen mit Äther versetzt, wodurch es zur Abscheidung des reinen Pyryliumsalzes kommt.

Zersetzungstemperatur: 195 - 200°

Ausbeute: 2,7 g (31% d.Th.)

19 a) Methylester von 2-Carboxy-6-phenyl-pyryliumfluoborat

4,32 g ($\frac{2}{100}$ Mol) Cinnamalbrenztraubensäuremethylester werden in 40 ml Eisessig gelöst. Dazu gibt man 6,92 g ($\frac{2}{100}$ Mol) Triphenylcarboniumfluoborat. 10 Minuten wird am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen erfolgt Zusatz von Äther. Es kommt zur Abscheidung eines gelb-grünen Produktes. In Aceton wird gelöst und filtriert. Das Filtrat wird mit Äther versetzt. Das Pyryliumsalz kann als reines Produkt isoliert werden.

Zersetzungstemperatur: ca. 170°

Ausbeute: 3,5 g (50% d.Th.)

20) 2,6-Diphenyl-4-carboxy-pyryliumfluoborat (22 a)⁸⁾

2,96 g ($\frac{1}{100}$ Mol) Diphenyl-diacyl-essigsäure und 3,6 g ($\frac{1}{100}$ Mol) Triphenylcarboniumfluoborat werden in 25 ml Eisessig 15 Minuten unter Rückfluss erwärmt. Es wird kurz abgekühlt und anschliessend mit Äther versetzt. Ein gelbes

Produkt scheidet sich ab. In Aceton wird gelöst und filtriert. Mit Äther wird das Pyryliumsalz langsam ausgefällt.

Fp.: 265°

Ausbeute: 2,9 g (80% d.Th.)

21) 2,6-Di-(p-methoxyphenyl)-4-carboxy-pyrylium-fluoborat (24)

3,56 g ($\frac{1}{100}$ Mol) Di-(p-methoxyphenyl)-diacyl-essigsäure und 3,6 g ($\frac{1}{100}$ Mol) Triphenylcarboniumfluoborat werden in 25 ml Eisessig 15 Minuten am Rückfluss erwärmt. Weitere Aufarbeitung wie unter 20). Der Zersetzungspunkt des roten Pyryliumsalzes liegt bei 135°.

Ausbeute: 3,6 g (85% d.Th.)

22) 4,6-Di-(p-methoxyphenyl)-2-carboxy-pyrylium-fluoborat (25)

13,4 g ($\frac{5}{100}$ Mol) Anisal-(p-methoxy)-acetophenon, 4,4 g ($\frac{5}{100}$ Mol) Brenztraubensäure und 16,5 g ($\frac{5}{100}$ Mol) Triphenylcarboniumfluoborat werden in 70 ml Eisessig gelöst. Nach kurzem Erwärmen färbt sich das Reaktionsgemisch rot. Es wird ca. 20 Minuten am Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten der Lösung erfolgt Zusatz von Äther. Abscheidung eines dunkelvioletten Produktes.

Zersetzungstemperatur: 160°

Ausbeute: 7 g (34% d.Th.)

23) 3,5-Diphenyl-4-nitro-benzoesäure (5)³⁾

20 ml trocknes Nitromethan werden unter kräftigem Rühren mit 34 ml K-tert.-butylat-Lösung versetzt. Der weisse Nieder-

schlag wird auf dem Wasserbad auf 50 - 60° erhitzt. Nun erfolgt schnelle Zugabe von 3,6 g ($\frac{1}{100}$ Mol) 2,6-Diphenyl-4-carboxy-pyryliumfluoborat. Es wird 15 Minuten am Rückfluss erhitzt. Danach wird heiss filtriert. a) Der Rückstand wird in Wasser gelöst und filtriert. Danach wird mit wenig HCl_{conz} angesäuert. Es kommt zur Abscheidung brauner Flocken, die durch Absaugen isoliert werden. b) Das obige Filtrat wird bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Wasser aufgeköcht und filtriert. Das Filtrat wird mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Dabei kommt es zur Abscheidung einer bräunlichen Masse. Diese wird abgesaugt und in Toluol aufgeschlämmt. Daraufhin wird wieder filtriert. Der Rückstand wird mit dem festen Produkt von a) vereinigt und mehrmals aus Toluol umkristallisiert. Es werden weisse Nadeln isoliert, die bei 223° schmelzen und wieder erstarren, um bei 227° endgültig zu schmelzen.

Ausbeute: 1,86 g (58% d.Th.)

Einwaage:	4,746 mg	12,360 mg CO_2	1,750 mg H_2O
Einwaage:	2,901 mg	0,110 ccm N_2	24° 720 Torr

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N O}_4$	Ber.: C 71,46	H 4,11	N 4,39
(319,3)	Gef.: C 71,34	H 4,14	N 4,14

24) 3,5-Di-(p-methoxyphenyl)-4-nitro-benzoesäure (10)

4,2 g ($\frac{1}{100}$ Mol) 2,6-Di-(p-methoxyphenyl)-4-carboxy-pyryliumfluoborat werden nach Vorschrift 23) mit Nitromethan umgesetzt. Weisse Kristalle aus Alkohol.

Fp.: 248 - 252° Ausbeute: 2,1 g (54% d.Th.)

Einwaage:	4,659 mg	11,410 mg CO ₂	1,940 mg H ₂ O
Einwaage:	3,257 mg	0,107 ccm N ₂	25° 720 Torr

C ₂₁ H ₁₇ N O ₆	Ber.: C 66,49	H 4,52	N 3,69
(379,4)	Gef.: C 66,84	H 4,66	N 3,56

25) 3,5-Di-(p-methoxyphenyl)-2-nitro-benzoesäure (10 a)

4,2 g (¹/100 Mol) 4,6-Di-(p-methoxyphenyl)-2-carboxy-pyryliumfluoborat werden nach Vorschrift 23) mit Nitromethan umgesetzt. Weisse Kristalle aus Benzol.

Fp.: 220 - 225° Ausbeute: 1,1 g (37% d.Th.)

Einwaage:	4,015 mg	9,879 mg CO ₂	1,720 mg H ₂ O
Einwaage:	3,579 mg	0,118 ccm N ₂	23,3° 741,8 Torr

C ₂₁ H ₁₇ N O ₆	Ber.: C 66,49	H 4,52	N 3,69
(379,4)	Gef.: C 67,19	H 4,79	N 3,71

26) 4,6-Diphenyl-2-carboxy-pyryliumfluoborat (23)

8,3 g (⁴/100 Mol) Benzalacetophenon, 3,56 g (⁴/100 Mol) Brenztraubensäure und 13,2 g (⁴/100 Mol) Triphenylcarbooniumfluoborat werden in 50 ml Eisessig gelöst. Am Rückfluss wird 20 Minuten erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Äther versetzt. Es kommt zur Abscheidung eines gelb-grünen Pyryliumsalzes. Reinigung erfolgt durch Lösen in Aceton und Fällern mit Äther.

Zersetzungstemperatur: 135°

Ausbeute: 2,6 g (18% d.Th.)

27) 3,5-Diphenyl-2-nitro-benzoesäure (6)³⁾

3,6 g (¹/100 Mol) 4,6-Diphenyl-2-carboxy-pyryliumfluoborat werden nach Vorschrift 23) mit Nitromethan umgesetzt. Dabei werden 3 g Rohprodukt isoliert. Aus Toluol umkristallisiert, erhält man weisse Blättchen. Bei 225° erfolgt Zersetzung, 235° Sublimation und bei 240 - 242° liegt der Schmelzpunkt der Substanz.

Ausbeute: 2,4 g (75% d.Th.)

Einwaage:	3,892 mg	10,230 mg CO ₂	1,450 mg H ₂ O
Einwaage:	3,952 mg	0,150 ccm N ₂	23,2° 743 Torr
C ₁₉ H ₁₃ N O ₄	Ber.: C 71,46	H 4,11	N 4,39
(319,3)	Gef.: C 71,41	H 4,16	N 4,27

28) 4,6-Diphenyl-2-carboxy-pyridin

3,6 g (¹/100 Mol) 4,6-Diphenyl-2-carboxy-pyryliumfluoborat werden in 20 ml Eisessig gelöst. Dazu gibt man 6 g Ammoniumacetat. Am Rückfluss wird 30 Minuten erhitzt. Die heisse Lösung wird in HCl/Eiswasser (20 ml) eingegossen. Es kommt zur Abscheidung eines bräunlichen Produktes. Dieses wird schnell abfiltriert. Auf weiteren Zusatz von Wasser kommt es über Nacht zur Abscheidung eines weissen Produktes. Aus Alkohol/Wasser wird umkristallisiert.

Fp.: 150°

Ausbeute: 2,3 g (85% d.Th.)

Einwaage:	3,784 mg	10,898 mg CO ₂	1,635 mg H ₂ O
Einwaage:	4,011 mg	0,183 ccm N ₂	23,2° 743 Torr
C ₁₈ H ₁₃ N O ₂	Ber.: C 78,53	H 4,76	N 5,09
(275,31)	Gef.: C 78,75	H 4,85	N 5,14

29) 2,6-Diphenyl-4-(p-hydroxyphenyl)-pyrylium-
fluoborat

42,6 g ($\frac{1}{10}$ Mol) 2,6-Diphenyl-4-(p-methoxyphenyl)-pyrylium-fluoborat werden in 350 ml Chlorbenzol aufgeschlämmt. Dazu gibt man 33 g ($\frac{2,5}{10}$ Mol) AlCl_3 . Diese Mischung wird unter Rühren ca. 7 Stunden bei 150° am Rückfluss erhitzt. Dabei kommt es zur Bildung starker HCl -Dämpfe. Danach wird die heisse Lösung in 1,5 Ltr. Eiswasser/ HCl_{conc} (1:1) eingegossen. Über Nacht scheidet sich das Reaktionsprodukt ab. In einem Gemisch aus Eisessig/Wasser wird heiss gelöst. Die heisse Lösung wird in einen Überschuss wässriger HBF_4 eingefiltriert. Das Fluoborat scheidet sich sofort ab. Nach dem Abkühlen wird filtriert und mehrmals mit Äther gewaschen. Das gelb-braune Produkt zersetzt sich ab 260° .

Ausbeute: 35 g (85% d.Th.)

30) 2,6-Diphenyl-4-(p-(O-acetyl)-phenyl)-pyridin

1,5 g 2,6-Diphenyl-4-(p-hydroxyphenyl)-pyryliumfluoborat werden in 25 ml Eisessig gelöst. Dazu gibt man 5 g Ammoniumacetat. Am Rückfluss wird 30 Minuten erwärmt. Die heisse Lösung wird in Eis/ HCl eingegossen. Es kommt zur Abscheidung einer schlecht zu kristallisierenden Substanz. Dieses Produkt gibt man in 20 ml Acetanhydrid und 1 g Natriumacetat. Am Rückfluss wird 30 Minuten erhitzt. Danach giesst man in Wasser ein. Es kommt zur Abscheidung eines Öles. Durch längeres Reiben mit dem Glasstab kristallisiert das ölige Produkt. Aus Alkohol wird umkristallisiert. Dabei werden weisse verfilzte Nadeln erhalten.

Fp.: 102°

Einwaage:	3,935 mg	11,822 mg CO ₂	1,885 mg H ₂ O
Einwaage:	4,171 mg	0,151 ccm N ₂	24,6 ⁰ 742,1 Torr
C ₂₅ H ₁₉ N O ₂	Ber.: C 82,17	H 5,24	N 3,83
(365,44)	Gef.: C 82,08	H 5,35	N 4,06

Literaturverzeichnis

- 1) D.Vorländer, H.Wille, E.Fischer, Chem.Ber. 62,2836 (1929)
- 2) K.Dimroth, G.Bräuninger, G.Neubauer, Chem.Ber.
90,1634 (1957)
K.Dimroth, G.Bräuninger, Angew.Chem. 68,519 (1956)
K.Dimroth, Angew.Chem. 72,331 (1960)
K.Dimroth, F.Kalk, G.Neubauer, Chem.Ber. 90,2058 (1957)
K.Dimroth, G.Neubauer, Angew.Chem. 69,95 (1957)
K.Dimroth, und Mitarbeiter, Lieb.Ann.Chem. 624,51 (1959)
- 3) W.Krafft, Dissertation Marburg 1962
- 4) V.Prey, Chem.Ber. 74,1219 (1941)
- 5) Kenneth B.Wiberg and Gordon Foster, J.Am.Chem.Soc.
83,423 (1961)
W.F.Sager and A.Bradley, J.Am.Chem.Soc. 78,1187 (1956)
- 6) A.T.Balaban, C.R.Acad.Sc. 256,4239-4242 (1962)
- 7) H.Möllenkamp, Staatsexamensarbeit Marburg 1957
- 8) M.Siamiatycki und R.Fugnitto, Bull.Soc.Chim.France
32,1944 (1965)
Hyp J.Dauben Jr, Lewis R.Honnen and Kenneth M.Harmon,
J.Org.Chem. 25,2,1442 (1960)
- 9) M.Siamiatycki und R.Fugnitto, Bull.Soc.Chim.France
28,1,538 (1961)
- 10) C.Hartmann und L.Gattermann, Chem.Ber. 25,3531 (1892)
- 11) K.H.Wolff, Dissertation Marburg 1961

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. K. D i m r o t h,

unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit
entstand, danke ich sehr herzlich für seine
wertvollen Ratschläge, seine persönliche Hilfe
und die stets großzügige Förderung und Unter-
stützung.

Lebenslauf

Am 18. März 1939 wurde ich als Sohn des Kaufmannes Rudi Vogel und seiner Ehefrau Hildegard, geb. Leutert, in Chemnitz geboren.

Von Frühjahr 1945 bis Frühjahr 1953 besuchte ich die Zentral-Schule in Jahnsdorf/Erzgeb. und anschliessend von Herbst 1953 bis Sommer 1957 die Oberschule in Stollberg/Erzgeb., wo ich im Juni 1957 die Reifeprüfung ablegte.

Von Oktober 1957 bis März 1958 nahm ich am Sonderkursus für SBZ-Abiturienten am Staatl. Aufbaugymnasium in Laasphe teil. Dort erwarb ich am 18. März 1958 die Zulassung zum Hochschulstudium.

Im Sommersemester 1958 begann ich mit dem Chemiestudium an der Philipps-Universität zu Marburg. Im Februar 1961 bestand ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Juli 1963 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung.

Von November bis Dezember 1965 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft tätig. Seit Januar 1966 bin ich Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1963 bis Februar 1966 unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. K. Dimroth ausgeführt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Bär, Balli, Dimroth, Hafner, Henge, Hünig, Huster, Kamke, Kautsky, Kuhn, Kirmse, Mahr, Müller, Musso, Pfeil, Schmid, Schmidt, Schultheis, Starke, Walcher, Winkler, Witt.

Ihnen allen danke ich für meine Ausbildung.

